

ÂNGELA NARDELLI ALLENSTEIN

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL
MARTENSÍTICO CA6-NM NITRETADO POR PLASMA**

Dissertação apresentada à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais - ECM, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto.

**Curitiba
2007**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatro dias do mês de dezembro de 2007, no auditório do PGMEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof..Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima trigésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Augusto José de Almeida Buschinelli (UFSC), Kleber Daum Machado (UFPR) e Sílvio Francisco Brunatto (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Ângela Nardelli Allenstein** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“Estudo cavitação de aço inoxidável martensítico CA 6 NM nitretado por plasma”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 04 de dezembro de 2007.

Prof.Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli

Prof.Dr. Kleber Daum Machado

Prof.Dr. Sílvio Francisco Brunatto

A minha família, que não mediu esforços para me apoiar na realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao meu orientador Dr. Silvio Francisco Brunatto pela oportunidade, apoio e dedicação;
- ✓ A minha família, em especial ao meu pai César Lucio Molitz Allenstein e minha mãe Maria Denir Nardelli Allenstein;
- ✓ Ao professor Dr. Irineu Mazzaro pela grande ajuda na interpretação dos resultados de difração de raios-x;
- ✓ A Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda pela imprescindível ajuda na realização da caracterização das amostras e nas análises metalográficas.
- ✓ Ao Labsolda – Laboratório de Soldagem da Universidade Federal de Santa Catarina pela pronta ajuda na realização dos ensaios de cavitação, em especial a Eng^a Cleide Maria Marqueze;
- ✓ Ao PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia da UFPR;
- ✓ Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – por disponibilizar o material objeto deste estudo;
- ✓ E por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	18
2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS.....	19
2.1.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO MACIO CA-6NM.....	22
2.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	28
2.2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	28
2.2.2 INTERAÇÃO PLASMA – SUPERFÍCIE.....	29
2.2.3 ASPECTOS METALURGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS NITRETADAS POR PLASMA.....	31
2.2.3.1 SISTEMA BINÁRIO FERRO – NITROGÊNIO.....	31
2.2.3.2 SISTEMA BINÁRIO CROMO – NITROGÊNIO.....	33
2.2.4 TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS FERROSOS.....	34
2.2.4.1 CAMADA COMPOSTA.....	35
2.2.4.2 CAMADA DE DIFUSÃO.....	36
2.2.5 NITRETAÇÃO E O AUMENTO DA RESISTÊNCIA SUPERFICIAL.....	38
2.3 CAVITAÇÃO.....	41
2.3.1 O PROCESSO DE CAVITAÇÃO.....	42
2.3.2 PRESSÕES DE COLAPSO DAS BOLHAS.....	45
2.3.3 MECANISMO.....	47
2.3.4 CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MECÂNICAS, CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAS E RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO.....	48
2.3.5 ENSAIOS DE EROSAO POR CAVITAÇÃO.....	50
2.3.6 AÇOS x CAVITAÇÃO.....	56
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	61
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	61
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	62
3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS.....	63
3.4 ENSAIO DE CAVITAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	66
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E CAVITADAS....	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	70
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS.....	73
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	83
4.3.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA DA NITRETAÇÃO NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	84
4.3.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO PARA A MISTURA 5% N ₂ + 95% H ₂ NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	88

4.3.3 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA TRANSFORMAÇÃO DAS FASES NA REGIÃO CAVITADA.....	91
4.3.3.1 ESTUDO COMPARATIVO DAS REGIÕES NITRETADAS E CAVITADAS.....	91
4.3.4 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA NA REGIÃO CAVITADA.....	97
5. CONCLUSÕES.....	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono: (a) 0,05% C; (b) 0,1% C; (c) 0,2% C; (d) 0,4% C [16].....	21
Figura 2: Diagrama de fases ferro-cromo-níquel, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [18].....	24
Figura 3: Diagrama de transformação de resfriamento contínuo do aço CA-6NM [26].....	25
Figura 4: Porcentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM temperado [26].....	27
Figura 5: Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [30].....	30
Figura 6: Diagrama de equilíbrio Fe-N [33].....	32
Figura 7: Microestrutura da superfície nitretada do aço AISI 420, nitretação a 480 °C, Nital 4% [35].....	35
Figura 8: Perfil de dureza de vários materiais nitretados a plasma; 1. ferro fundido cinzento; 2. ferro fundido nodular; 3. AISI 4140; 4. aço para cementação; 5. aço baixa liga; 6. aço para nitretação; 7. aço com 5% de cromo trabalhado a quente; 8. aço fundido em matriz trabalhado a frio; 9. aço inoxidável ferrítico; 10. aço inoxidável 420; 11. aço inoxidável 18-8 [39].....	37
Figura 9: Formação e colapso das cavidades [49].....	42
Figura 10: Mecanismo de crescimento, colapso e reformação da bolha. (a) Representação sistemática dos estágios sucessivos de crescimento, colapso, e reformação do trajeto de uma bolha. (b) Gráfico do diâmetro de uma bolha em função do tempo de (a) [46].....	43
Figura 11: (a) Formas de colapso das cavidades; (b) Formação esquemática de micro-jato [53].....	46
Figura 12: Comportamento dos materiais à cavitação [59].....	49
Figura 13: Método vibratório [62].....	51
Figura 14: Perda de peso por unidade de tempo em função do tempo de ensaio – curva típica.....	51
Figura 15: Definição do período de incubação t_c , período de iniciação t_i , e o período necessário para obter a máxima taxa de erosão t_m [63].....	53
Figura 16: Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação: (a) taxa de erosão cumulativa e ; (b) taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação, adaptado de [61].....	54
Figura 17: Instalação para nitretação por plasma do LTPP/UFPR.....	64
Figura 18: Detalhamento da estrutura de cátodo.....	64
Figura 19: Esquema da forma de pulso de tensão da fonte para dois casos: (a) Ton de 10 μ s e; (b) Ton de 200 μ s.....	65
Figura 20: Equipamento de ensaio de cavitação: (a) Vista frontal; (b) Parte Interna; (c) Local de fixação da amostra (seta vermelha) e ponta de sacrifício (seta amarela).....	66
Figura 21: Detalhe do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto [61].....	67

Figura 22: Ocorrência de inclusões junto às amostras preparadas por polimento para a realização do tratamento de nitretação por plasma: a) presença de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D série grossa e tamanho de 2 a 3; e b) presença de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D série fina e tamanho 1. Classificação conforme norma NBR 9208/1986. Amostra sem ataque, 100x.....	71
Figura 23: Metalografia da matéria-prima consistindo em aço inoxidável martensítico. Reagente: Vilella. Aumentos de: a) 100x e, b) 400x.....	71
Figura 24: Difractogramas obtidos para as amostras do aço ASTM CA-6NM na condição inicial, não-nitretado.....	72
Figura 25: Análise metalográfica das amostras nitretadas: a) Mistura 20% N ₂ + 80% H ₂ por 2 horas; b) Mistura 10% N ₂ + 90% H ₂ por 2 horas; c) Mistura 5% N ₂ + 95% H ₂ por 2 horas; d) Mistura 5% N ₂ + 95% H ₂ por 6 horas. Todas em 400x, índice 1: reagente Vilella; índice 2: reagente nital.....	74
Figura 26: Perfil das medições de microdureza nas amostras nitretadas.....	75
Figura 27: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra sem nitretação, (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.....	76
Figura 28: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 20% N ₂ , (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.....	76
Figura 29: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 10% N ₂ , (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.....	77
Figura 30: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 5% N ₂ , (a) Curva de dureza x penetração; (c) Curva de módulo de elasticidade x penetração.....	78
Figura 31: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 6 horas com 5% N ₂ , (a) Curva de dureza x penetração; (c) Curva de módulo de elasticidade x penetração.....	78
Figura 32: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra sem nitretação, em aumento de 100x. (b) Gráfico do Perfil Topográfico x Distância do perfil de amostra sem nitretação.....	79
Figura 33: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 20% N ₂ , em aumento de 100x. (b) Gráfico do Perfil Topográfico x Distância do perfil em amostra nitretada por 2 horas com 20% N ₂	79
Figura 34: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 10% N ₂ , em aumento de 100x. (b) Gráfico do Perfil Topográfico x Distância do perfil em amostra nitretada por 2 horas com 10% N ₂	80
Figura 35: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 5% N ₂ , em aumento de 100x. (b) Gráfico do Perfil Topográfico x Distância do perfil em amostra nitretada por 2 horas com 5% N ₂	80
Figura 36: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 6 horas com 5% N ₂ , em aumento de 100x. (b) Gráfico do Perfil Topográfico x Distância do perfil de amostra nitretada por 6 horas com 5% N ₂	81
Figura 37: Difractograma da superfície do material CA-6NM em todas as condições de nitretação e não nitretado.....	82

Figura 38: Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio para amostras de CA6-NM nitretadas para as diferentes misturas gasosas.....	84
Figura 39: Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio para amostras de CA6-NM nitretadas para as diferentes misturas gasosas em tempos de 2 horas.....	86
Figura 40: Gráfico da perda de massa x tempo nas amostras de CA6-NM nas diversas condições.....	87
Figura 41: Ensaio de cavitação em função do tempo de nitretação para a mistura de 5% N ₂	89
Figura 42: Evolução da perda de massa para tempos pequenos de ensaio, visando à determinação do tempo de incubação, para as amostras nitretadas para tempos de 2 e 6 horas.....	90
Figura 43: Difratoograma da superfície do material CA-6NM não nitretado comparativamente a superfície cavitada por 7 e 15 horas.....	92
Figura 44: Difratoogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada por 15 horas para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 5% N ₂ + 95% H ₂ por 2 horas.....	93
Figura 45: Difratoograma da superfície do material CA-6NM nitretado por 2 horas com 10% N ₂ + 90% H ₂ e cavitada por 15 horas.....	94
Figura 46: Difratoograma da superfície do material CA-6NM nitretado com 5% N ₂ + 95% H ₂ por 6 horas comparativamente a superfície nitretado e cavitada por 15 horas.....	95
Figura 47: Difratoograma da superfície do material CA-6NM nitretado com 20% N ₂ + 80% H ₂ por 2 horas comparativamente a superfície nitretado e cavitada por 15 horas.....	96
Figura 48: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 1 hora: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.....	98
Figura 49: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 3 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.....	100
Figura 50: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 7 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.....	101
Figura 51: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 15 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N ₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do material CA-6NM [23].....	23
Tabela 2: Propriedades mecânicas do material ASTM CA-6NM requeridas conforme norma ASTM A743 [23].....	23
Tabela 3: Propriedades mecânicas do material ASTM CA-6NM na condição de como fundido e tratamento a temperatura > 955 °C, resfriado ao ar, e revenido [24].....	24
Tabela 4: Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) na temperatura de 800 K [36].....	34
Tabela 5: Valores especificados da composição química para o aço CA-6NM comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.....	70
Tabela 6: Espessura de camada composta formada e medições de microdureza superficial nas diferentes condições de nitretação.....	75
Tabela 7: Determinação da rugosidade $Rz_{\text{médio}}$ para cada condição de nitretação.....	81
Tabela 8: Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.....	88
Tabela 9: Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições de nitretação com 5% N_2	90

RESUMO

A técnica de nitretação melhora a resistência ao desgaste, a resistência à fadiga e, em alguns casos a resistência à corrosão da superfície dos aços. Em função disso, a nitretação iônica, ou nitretação a plasma, tem sido largamente utilizada em muitas aplicações industriais. O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência da nitretação por plasma na resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico CA6-NM. De forma específica, procurou-se neste trabalho estudar a influência da mistura gasosa e do tempo de nitretação. Todas as nitretações foram realizadas na temperatura de 500 °C e pressão de 4 Torr. O aquecimento das amostras, posicionadas no cátodo foi realizado por meio de bombardeamento iônico, utilizando-se uma fonte de potência pulsada, com potencial de $660 \pm 20V$, com período de pulso de 240 μs , sendo que o controle da temperatura de tratamento foi realizado através do tempo de pulso ligado da fonte. Foram adotadas as seguintes misturas: a) 5% N_2 + 95% H_2 ; b) 10% N_2 + 90% H_2 ; e c) 20% N_2 + 80% H_2 , utilizando-se o tempo de 2 horas de tratamento. Para o melhor resultado obtido em termos de resistência a cavitação, no caso a mistura de 5% N_2 + 95% H_2 , procurou-se verificar também a influência do tempo de nitretação, tendo sido estudado o efeito de uma nitretação mais longa, com a adoção de um tempo de tratamento de 6 horas. Todos os resultados obtidos são comparados para amostras na condição não-nitretado. A adoção do aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM, como material do substrato, baseou-se no fato deste material ser largamente utilizado como matéria-prima na construção de pás de turbinas do tipo Francis, dentro do setor hidrelétrico. A influência do tipo de camada

nitretada, na resistência à cavitação do aço em estudo, obtida para as diferentes condições de tratamento, também foi estudada. Para tanto, as camadas nitretadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, nano-indentação, microscopia óptica e medições de microdureza. A determinação dos perfis de microdureza foi realizada após o procedimento padrão de preparo de amostras metalográficas, realizado na seção transversal de cada amostra, utilizando-se a carga de 100 gramas, na escala Vickers. As medições de dureza superficial foram realizadas com carga de 500 gramas. O ensaio de cavitação foi realizado conforme norma ASTM G32/85 que consiste de pesagens parciais das massas das amostras ensaiadas em função do tempo de ensaio. A região cavitada de cada amostra foi caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X. Os resultados, de um modo geral, indicam que o tratamento de nitretação por plasma tende a aumentar a resistência à cavitação do aço como um todo.

ABSTRACT

Nitriding process improves on steel surfaces wear and fatigue resistance and in some cases, corrosion resistance. Due to that, plasma nitriding has been widely used in many industrial applications. In this work was determined the plasma nitriding influence on cavitation resistance of martensitic stainless steel CA6-NM. In a specific way, gaseous mixture and nitriding process time influences were studied. Whole nitriding process was executed at 500°C and 4 Torr. Samples (cathode) heating was done by plasma species bombardment utilizing a pulsed power source, 660 ± 20 V and pulse period of 240 μ s, adjusting the pulse time switched-on. The gaseous mixtures were: a) 5% N₂ + 95% H₂; b) 10% N₂ + 90% H₂; and c) 20% N₂ + 80% H₂, with 2 hours treatment. The study of the nitriding time influence was performed for 5% N₂ + 95% H₂ gaseous mixture, which had the best results of cavitation resistance, increasing the treatment time to 6 hours. All the obtained results are compared to non-nitrided condition. The selected ASTM CA6-NM martensitic stainless steel, as bulk material, is typically the raw material for hydroelectric industries, which is widely used on Francis turbine blades. Emphasis is given to the influence of nitriding layer type on steel cavitation resistance. The nitriding layers were characterized by SEM, X-ray diffraction, nano-mechanical indentation, optical microscope and microhardness measurements. The cavitation experiment was performed in agreement with ASTM G32/85 standard. This test consisted of specimen weight-loss partial determination as function of testing time. Cavitated region of each sample was characterized by Scanning Electronic

Microscope (SEM) and X-ray diffraction. The results indicate that plasma nitriding treatment tends to increase steel cavitation resistance.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos CA-6NM foram desenvolvidos na Suíça com o objetivo de melhorar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais como, por exemplo, o aço CA-15. Classificado pela ASTM como um aço inoxidável macio, os aços CA-6NM continuam evoluindo para atender ao mercado que necessita de aços que sejam mais fáceis de fabricar e com propriedades mecânicas superiores.

A utilização dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos convencionais tem diminuído, devido ao alto teor de carbono, da ordem de 0,15% C, ocasionar na solidificação grande quantidade defeitos, como por exemplo; trincas à quente, micro-rechupes e inclusões nas suas diversas etapas de fabricação. Estes defeitos são decorrentes, principalmente, de um amplo intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus*. O aço CA-6NM devido ao baixo teor de carbono e a adição de níquel e de molibdênio apresenta um estreitamento no intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus* (a qual é de 110°C para o CA-15 mudando para uma faixa de apenas 26°C para o CA-6NM) proporcionando uma redução da ocorrência desses defeitos de solidificação [1,2].

O aço CA-6NM, após revenido, apresenta excelentes combinações de propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação e à erosão por cavitação e ótima tenacidade inclusive à baixa temperatura. Possui uma temperatura de transição dúctil-frágil de -110°C e 20 J de energia absorvida no ensaio de impacto a -140°C e, resistência à corrosão sob tensão. O aço CA-6NM devido a estas características é utilizado na fabricação de componentes para as mais diversas aplicações e, devido a sua alta temperabilidade, é também usado em peças de grandes secções tais como: rotores de turbinas hidráulicas,

componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores [3-5]. Na etapa de fabricação, as turbinas construídas com o aço CA-6NM sofrem tratamento térmico de têmpera e revenido (em temperaturas próximas a 600°C), que confere essa excepcional tenacidade.

Como este material é usado na fabricação de turbinas do tipo Francis e Pelton [6] o fenômeno de desgaste/erosão tende a ser acelerado, devido aos longos períodos de tempo sob ação contínua de variação de fluxo e de pressão. Com essas variações, a região de maior contato com a água, ou seja, as pás, tornam-se suscetíveis à ação do processo de desgaste por cavitação.

No sentido de aumentar a resistência à cavitação dos materiais das turbinas, diferentes técnicas visando à melhoria das propriedades superficiais têm sido utilizadas, podendo-se destacar as técnicas de deposição por soldagem, de deposição por aspensão térmica, bem como a partir de tratamentos termoquímicos superficiais [7,8]. Neste último caso, destaca-se a nitretação por plasma [9], a qual tem despertado interesse junto aos pesquisadores devido ao potencial de aplicação e vantagens que este processo apresenta na otimização de propriedades superficiais dos materiais.

Deve-se destacar que a introdução de nitrogênio na superfície, a partir de tratamento termoquímico superficial, resulta normalmente no aumento da resistência ao desgaste do material, como um todo. Assim sendo, vislumbra-se um campo de estudo de grande potencial, no sentido de verificar se o nitrogênio pode ou não ser indicado como um elemento de liga benéfico às propriedades voltadas ao fenômeno de cavitação. Uma vez que este elemento é mais facilmente incorporado aos aços quando do tratamento no estado sólido, haja vista que na fusão da liga, o mesmo, por ser naturalmente um gás, tende a sair

do banho líquido através de borbulhamento, resta a alternativa de se estudar o referido efeito do nitrogênio incorporando-o ao material com as técnicas usuais de nitretação. A nitretação por plasma apresenta-se como a mais desenvolvida das técnicas existentes.

Deste modo, buscou-se desenvolver estudos que permitissem avaliar a influência do nitrogênio na superfície de aços sujeitos ao processo de cavitação, recorrendo-se à técnica de nitretação por plasma.

A nitretação por plasma é um processo de tratamento termo-físico-químico que consiste em um endurecimento superficial pela incorporação de nitrogênio formando uma camada de nitretos na superfície do material. No processo, a amostra é bombardeada por íons de nitrogênio produzidos por uma descarga elétrica em uma mistura gasosa normalmente constituída de N_2 e H_2 . Em geral, este endurecimento superficial tende a aumentar a resistência à corrosão, ao desgaste, ao atrito e à fadiga [10].

Em um estudo recente envolvendo substrato de aço AISI 1045 [9], foi verificado que a nitretação a plasma tende também a aumentar significativamente a resistência à cavitação do material pelo aumento do tempo de incubação e diminuição da taxa de erosão.

Neste sentido, verificou-se a possibilidade de se realizar um estudo aplicado visando à determinação da influência da nitretação por plasma na resistência à cavitação de um aço tipicamente aplicado na fabricação de pás de turbinas hidráulicas, no caso o aço CA6-NM.

De forma específica, procurou-se neste trabalho estudar a influência da mistura gasosa e do tempo de nitretação.

Todos os resultados obtidos são comparados para amostras na condição não-nitretado. A influência do tipo de camada nitretada na resistência à cavitação do aço em estudo obtida para as diferentes condições de tratamento também foi estudada. Para tanto, as camadas nitretadas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X, nano-

indentação, microscopia óptica e medições de microdureza. Por fim, a região cavitada de cada amostra foi caracterizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X, procurando-se correlacionar o processo de cavitação aos respectivos mecanismos de falha associados, para as condições estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que possuem, aproximadamente, no mínimo 11% de cromo, que é a quantidade necessária para prevenir a formação de oxidação em ambientes corrosivos (então o nome aços inoxidáveis). Alguns materiais possuem mais que 30% de cromo ou menos que 50% de ferro. Esses aços atingem suas propriedades de inoxidáveis através da formação de um filme invisível e aderente de óxido de cromo. Outros elementos são adicionados para melhorar características particulares, incluindo o níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio e nitrogênio. O carbono está geralmente presente nas quantidades na faixa de menor que 0,03% a maior que 1,00% em certos materiais martensíticos [11,12].

Os aços inoxidáveis podem ser divididos, numa primeira aproximação, em 3 grupos conforme características da estrutura cristalográfica/microestrutura da liga: ferrítico, martensítico e austenítico [13]. A título de informação complementar, existem outras categorias tais como os endurecíveis por precipitação, os duplex, entre outros [14]. No presente trabalho, ênfase será dada aos martensíticos, por ser a categoria do aço aqui utilizada.

2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos são similares às ligas de ferro-carbono, os quais são austenitizados, endurecidos por têmpera e revenidos para aumentar a ductilidade e a tenacidade [2].

Essas ligas são magnéticas e sua estrutura é tetragonal de corpo centrado. Na condição de recozido, os aços inoxidáveis martensíticos são geralmente usinados, conformados e trabalhados a frio nesta condição [15].

Os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas Fe-Cr-C, com possibilidade de pequenas adições de outros elementos de liga, tais como: Mo, Ni, Si, Mn e outros. Porém, o que os difere é a presença suficiente de elementos gamagênicos no tipo martensítico, que permite a formação da fase γ , e portanto, a transformação martensítica. A sua microestrutura é determinada principalmente pelo percentual de cromo que pode variar de 12 a 17%, teor de carbono que pode atingir até 1,2% e pelo tratamento térmico [2].

Os aços inoxidáveis martensíticos têm capacidade de se transformar de austenita para martensita dentro de quase todas velocidades de resfriamento [16].

Estes aços são conhecidos pela moderada resistência à corrosão, possuindo uma ampla faixa de resistência mecânica e custo relativamente baixo. São resistentes à erosão e à oxidação até temperaturas próximas de 600°C [16].

Os tratamentos térmicos desses aços inoxidáveis martensíticos são basicamente os mesmos dos aços ao carbono e de baixa liga, isto é, primeiramente o aço é austenitizado (ver Figura 1), depois é resfriado numa taxa suficiente para produzir martensita. Depois de obtida a martensita, faz-se o tratamento de revenido para aumentar a ductilidade e aliviar tensões. No entanto, uma diferença significativa entre os aços baixa liga e os aços

inoxidáveis martensíticos é que o último, por possuir altos teores de cromo, apresenta uma temperabilidade maior, garantindo a formação de martensita, mesmo em peças de grandes espessuras [2].

A resistência mecânica obtida pelo tratamento térmico depende do teor de carbono presente. Aumentando o teor de carbono, aumenta a resistência mecânica do material, mas diminui a ductilidade e a tenacidade do material.

A resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis martensíticos é muito dependente do teor de carbono. Com o aumento do carbono, aumenta a resistência ao desgaste. A chave para resistência ao desgaste abrasivo é a dureza elevada e carbeto primários [15].

Molibdênio e níquel podem ser adicionados nesses aços martensíticos para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e à tenacidade. Níquel também mantém a microestrutura desejada, prevenindo o excesso de ferrita livre quando altos níveis de cromo são usados para melhorar a resistência à corrosão. Entretanto, a adição desses elementos de liga é, às vezes, restringida porque grandes quantidades resultam em uma microestrutura não totalmente martensítica [15].

Merece destaque, no estudo dos aços inoxidáveis martensíticos, a influência dos teores de C e de Cr, uma vez que o primeiro (o carbono) é um forte elemento de liga gamagêneo e, portanto estabilizador da austenita e, o segundo, no caso o cromo, é um forte elemento alfa-gêneo, sendo assim um estabilizador da ferrita. Na Figura 1 são apresentados seções verticais do diagrama ternário Fe-Cr-C, para diferentes teores fixos de carbono (a: 0,05% C; b: 0,1% C; c: 0,2% C e d: 0,4% C). Note-se que para 0,05% C (Figura 1a), a lupa austenítica é estável até cerca de 12% Cr. Em função disso, para aços apresentando teores de cromo superiores a 12%, para o referido teor de carbono, os mesmos não sofrem transformação austenítica (α/γ), não podendo ser, assim, temperados. Por sua vez, para o

teor de 0,1% C (Figura 1b), a lupa austenítica ocorre até 13% Cr. Quando o teor de carbono de ligas do sistema Fe-Cr-C é aumentado até 0,4%, a lupa da fase gama é expandida, de forma que ligas com até 18% Cr podem ser endurecidas por têmpera [16].

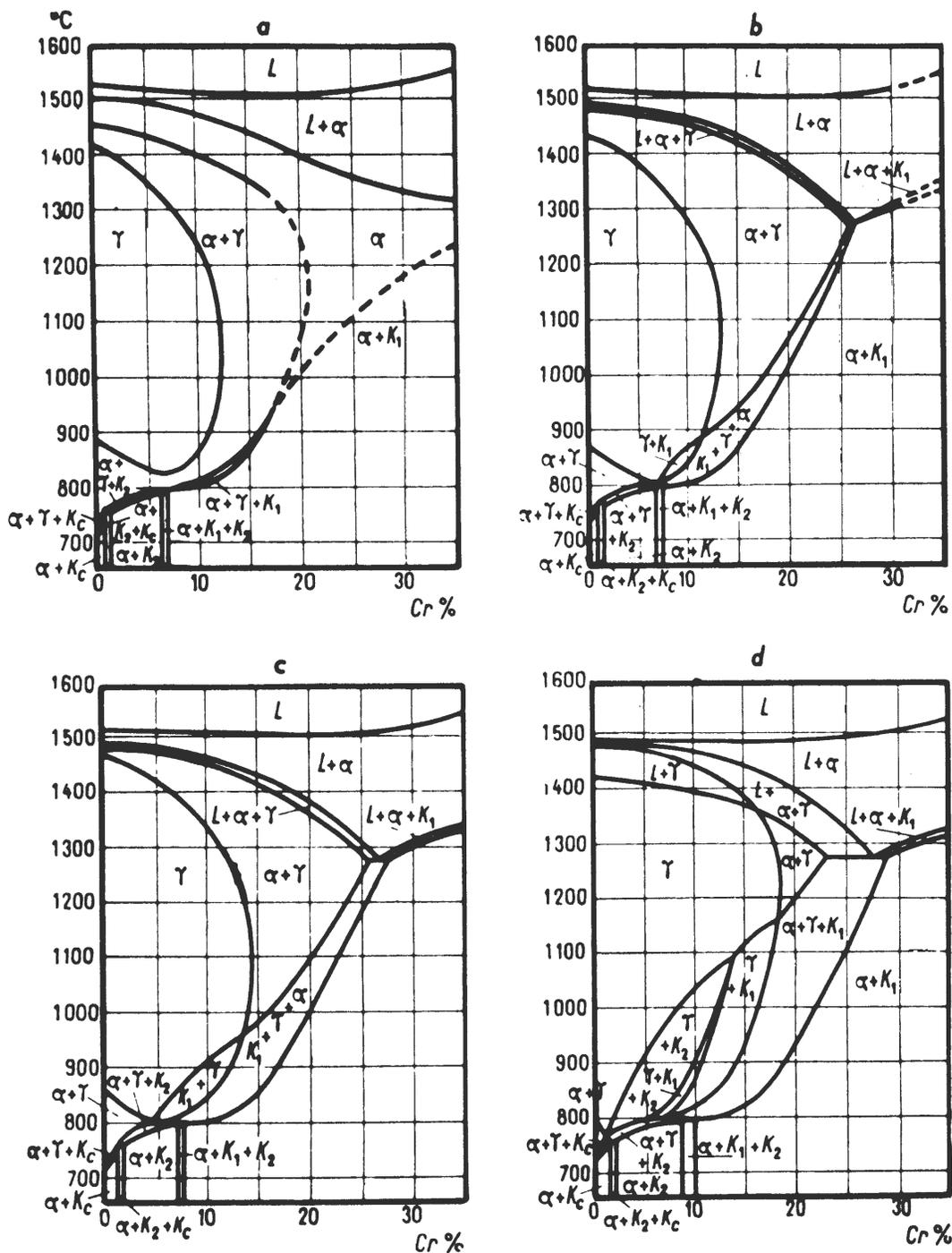


Figura 1: Diagramas de equilíbrio Fe-Cr para diferentes percentuais de carbono: (a) 0,05% C; (b) 0,1% C; (c) 0,2% C; (d) 0,4% C [16].

2.1.1.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO MACIO CA-6NM

Em meados do século passado, foi desenvolvida uma categoria especial de aços inoxidáveis martensíticos, chamados de macios (AIMM), visando melhorar a limitada soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, mediante a redução do teor de carbono e adição adequada de níquel.

A partir daí, aços inoxidáveis martensíticos macios de baixo carbono passaram a possuir composições químicas da ordem de: máximo de 0,08% C, 12 a 17% Cr, 3,5 a 6% Ni e até 2,5% Mo. Estes aços permitem obter uma estrutura totalmente martensítica mesmo para velocidades de resfriamento extremamente lentas, da ordem de 30 horas, durante a têmpera. Componentes com até 1000 mm de espessura apresentam estrutura 100% martensítica após o resfriamento ao ar [17].

Um dos principais fatores que motivaram o desenvolvimento foi a necessidade de se diminuir os defeitos causados durante a solidificação do material, tais como: segregações, formação de trincas à quente e a frio como também micro-rechupes. Estes problemas resultavam em peças fundidas defeituosas, com baixa soldabilidade, que prejudicavam a soldagem tanto de reparo, durante manutenção, quanto durante a própria construção da peça [2,18].

Dentro desta categoria, merece destaque o aço CA-6NM, usado para a realização do presente trabalho. Este aço é classificado segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials) como A743 grau CA-6NM [5]. A primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C) e a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel. Com o correspondente aumento do teor de Ni, a designação se altera de A a Z. Os números que

seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima de carbono (%x100). Por último, as letras subseqüentes, correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, nesse caso, Níquel (N) e Molibdênio (M) [17,19].

A Tabela 01 apresenta a composição química, a Tabela 02 as propriedades mecânicas requeridas pela norma ASTM A743 e a Tabela 03 as propriedades mecânicas do material CA-6NM na condição típica temperado e revenido.

O aço CA-6NM apresenta boa performance em aplicações onde resistência à corrosão e erosão por cavitação são requeridas [20,21] e, devido a este fato, tem sido utilizado na construção de turbinas hidráulicas e a gás em indústrias petroquímicas, corpos de válvulas, cones e discos de compressores e uma variedade de elementos estruturais de aviões e motores [5].

Tabela 1: Composição química do material CA-6NM [23].

Componente	% em peso
C	0,06 _{máx}
Mn	1,00 _{máx}
Si	1,00 _{máx}
Cr	11,50 - 14,00
Ni	3,50 - 4,50
Mo	0,40 - 1,00
P	0,04 _{máx}
S	0,03 _{máx}

Tabela 2: Propriedades mecânicas do material ASTM CA-6NM requeridas conforme norma ASTM A743 [23].

Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)
755 _{mín.}	550 _{mín.}	15 _{mín.}	35 _{mín.}

Tabela 3: Propriedades mecânicas do material ASTM CA-6NM na condição de como fundido e tratamento a temperatura > 955 °C, resfriado ao ar, e revenido [24].

Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)	Dureza HB	Energia de impacto Charpy (J) Entalhe V
827	689	24	60	269	94,9

A adição de níquel nas ligas de cromo-ferro melhora a ductilidade e a resistência ao impacto [25]. O molibdênio é acrescentado para incrementar a resistência à corrosão e melhorar o comportamento quanto a temperabilidade.

Na Figura 2 é apresentada uma seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para uma relação fixa entre Cr/Ni de 3:1 [18]. Note-se que para o aço estudado (apresentando cerca de 12% Cr e 4% Ni) a transformação α/γ , no aquecimento, é concluída para temperaturas superiores a 700 °C.

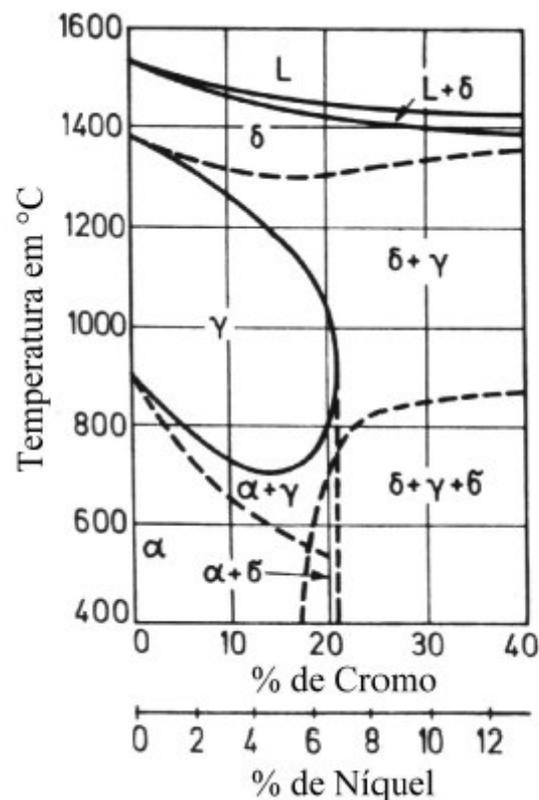


Figura 2: Diagrama de fases ferro-cromo-níquel, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [18].

i) Têmpera do aço inoxidável martensítico macio CA-6NM

Os parâmetros de tratamento térmico permitem antecipar o comportamento, relativamente às suas propriedades, como dureza máxima ou baixo coeficiente de expansão, entre outras [26].

A Figura 3 apresenta o diagrama de Transformação de Resfriamento Contínuo do aço CA-6NM. Este diagrama exhibe curvas diversas representando o início de transformações de seus constituintes. Pode-se perceber que mesmo sob taxas de resfriamento extremamente lentas (tempos da ordem de 30 horas) não há formação de outro microconstituente além da martensita, uma vez que nenhuma curva de transformação da austenita envolvendo difusão (em ferrita, perlita ou bainita) está presente no diagrama.

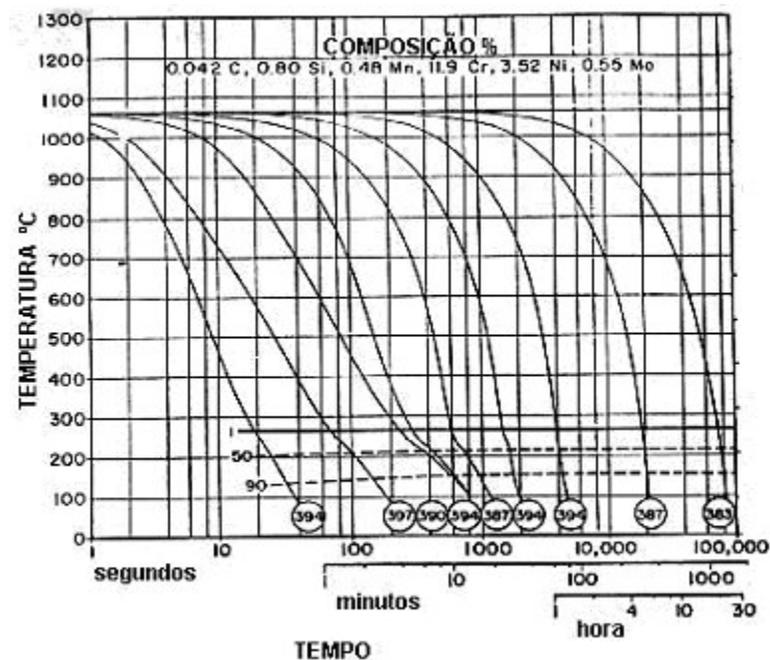


Figura 3: Diagrama de transformação de resfriamento contínuo do aço CA-6NM [26].

São parâmetros usuais na realização da têmpera deste aço, na fabricação de turbinas Francis (dados do tratamento térmico da turbina de Salto de Caxias, no estado do Paraná) a austenitização a 1050 °C durante 10 horas e resfriamento em ar agitado [27].

ii) Revenimento do aço inoxidável martensítico macio CA-6NM

Segundo Folkhard [18], os aços inoxidáveis martensíticos macios apresentam três tipos de austenita:

- a) austenita residual: a qual é devida à transformação austenítica ($\gamma \rightarrow \alpha$) em elevadas taxas de resfriamentos;
- b) austenita fina dispersa de forma estável, a qual é precipitada durante o revenimento, quando realizado a temperaturas abaixo de 615 °C. Dependendo da temperatura de revenimento, esta austenita pode evoluir para austenita instável, conforme será visto à frente; e
- c) austenita instável, sendo que esta se transforma em martensita durante o resfriamento após o revenimento [28].

O revenimento tem um papel decisivo para garantir uma boa tenacidade. A tenacidade depende da formação da martensita revenida e de uma austenita finamente distribuída. Esta austenita, estável mesmo em temperaturas próximas a -196 °C, se forma em temperaturas próximas a 600 °C. Destaque-se que esta austenita não se transforma em martensita no resfriamento do revenimento [29].

Quando a temperatura de revenimento passa de 615 °C, sendo o caso neste estudo, a quantidade de austenita estável decresce, evoluindo para austenita instável, a qual é novamente susceptível a transformação martensítica [18, 29].

A Figura 4 mostra o percentual de austenita formada, em função da temperatura de revenimento. A austenita começa a se formar a aproximadamente 550 °C, e aumenta progressivamente com a temperatura [26].

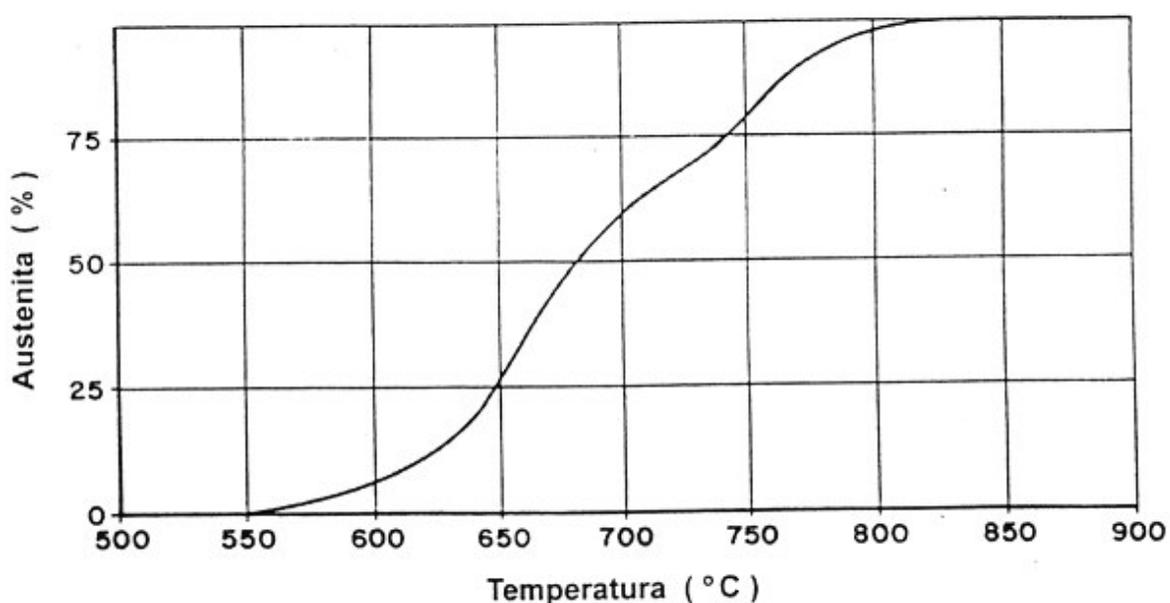


Figura 4: Porcentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM temperado [26].

O material em estudo é, normalmente, revenido na temperatura de 625 °C por 10 horas, sendo resfriado em ar calmo (dados do tratamento térmico da turbina de Salto de Caxias, no estado do Paraná) [27], podendo ser esperado cerca de 10% de austenita, sendo essa passível de transformação martensítica.

2.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma é um método de tratamento superficial utilizando a tecnologia de descarga luminescente em regime anormal para introduzir nitrogênio na superfície do metal e subsequente por difusão no material [30]. No vácuo, a alta tensão elétrica é usada para formar o plasma, a partir dos processos colisionais envolvendo átomos e elétrons presentes no gás, resultando num processo onde os íons positivos de nitrogênio são acelerados em direção à superfície do material. O bombardeamento pelas espécies do plasma (átomos neutros e íons) aquece a peça, limpa a superfície e promove a difusão do nitrogênio, resultando na nitretação do componente exposto à descarga elétrica [30, 31].

A nitretação é realizada com os seguintes objetivos: obtenção de elevada dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste, aumento da resistência à fadiga, melhora da resistência à corrosão, melhora da resistência superficial ao calor até temperaturas correspondentes as da nitretação [32].

2.2.1 VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

A principal diferença do processo de NPP frente aos processos convencionais (nitretação gasosa) está na maior taxa de crescimento de camadas evidenciadas no referido processo [30]. Este fato permite a diminuição das temperaturas e tempos de tratamento.

A nitretação por plasma quando comparada ao método convencional de nitretação, oferece um preciso controle do nitrogênio e a capacidade de selecionar camada monofásica de tanto ϵ quanto de γ' ou de prevenir a formação de camada branca [33].

Ainda, no caso de aços inoxidáveis ocorre a formação de nitretos de cromo devido à alta quantidade deste elemento metálico presente nas ligas [34].

Este processo promove um melhor controle químico e uniforme da camada e tem outras vantagens, como a baixa distorção do componente quando comparado com o método convencional [30,33].

Além das já citadas, a técnica de NPP apresenta as seguintes vantagens:

- Melhoria no controle de espessura de camada;
- Ausência de problemas ambientais pela inexistência de resíduos poluentes ou tóxicos;
- Possibilidade de endurecimento somente nas áreas desejadas;
- A obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores;
- Processo de repetibilidade garantida;

Como desvantagem do processo a plasma, pode-se citar a limitação de tamanho de peça, devido ao tamanho de reator utilizado, uma vez que quanto maior a superfície do material exposta à descarga elétrica, maior também a corrente elétrica e, portanto, maior a potência elétrica da fonte a ser utilizada.

2.2.2 INTERAÇÃO PLASMA - SUPERFÍCIE

A Figura 5 mostra as possíveis modificações que o bombardeamento de partículas (espécies excitadas, neutras e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

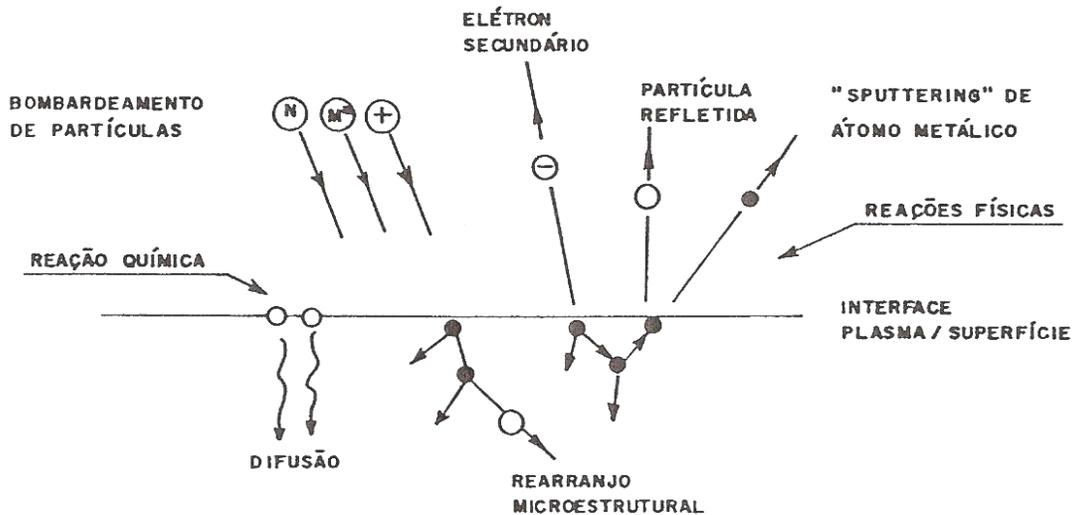


Figura 5: Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [30].

Observa-se basicamente que uma partícula ao atingir um substrato pode [30]:

- Sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- Causar a emissão de elétrons secundários;
- Ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- Causar a ejeção ("sputtering") de átomos metálicos da superfície em tratamento;
- Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos (p. ex.: vazios).
- Proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como por exemplo N , N_2^* , N_2^+ , N_iH_j , $(N_iH_j)^+$, entre outros.

Vários são os modelos propostos para explicar os mecanismos envolvidos na formação destas camadas, porém foge do propósito do presente estudo a apresentação e discussão destes.

De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima verificadas formam um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas nitretadas no processo de NPP.

2.2.3 ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS NITRETADAS POR PLASMA

2.2.3.1 SISTEMA BINÁRIO FERRO – NITROGÊNIO

O sistema Fe-N é similar ao Fe-C no que se refere às fases Fe- α (ferrita) e Fe- γ (austenita). As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0,1% N a 592 °C e 2,8% N a 650 °C, em peso, respectivamente [30].

A Figura 6 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-N. A austenita, neste sistema, é estável acima de 592 °C. A esta temperatura e 2,35% N, ocorre uma reação invariante eutetóide na qual a austenita se decompõe nas fases Fe- α e Fe₄N- γ' , para resfriamentos dentro do equilíbrio. Para resfriamentos suficientemente rápidos a austenita pode se transformar em martensita.

De modo idêntico ao sistema Fe-C, os elementos de liga exercem influência sobre os campos α e γ do sistema Fe-N. Em aços apropriados a nitretação, contendo geralmente Cr, Si, Al, Ti, W, Mo e V, a temperatura de transformação α/γ situa-se sensivelmente acima de 592 °C, podendo superar a 630 °C [30].

Todos os nitretos de ferro são meta-estáveis. A fase Fe₂N- ζ é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade e baixa aderência ao substrato. Além

disso, em torno de 420 °C e à pressão de 1 atm, esta fase se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$. A solução sólida ordenada $\text{Fe}_{16}\text{N}_2-\alpha''$, obtida do revenimento da martensita em temperaturas inferiores a 200 °C, evolui para a fase $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ quando em aquecimento. Deste modo, para fins mecânico-metalúrgicos, os nitretos deste sistema ficam restritos às fases $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ e $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$ [30].

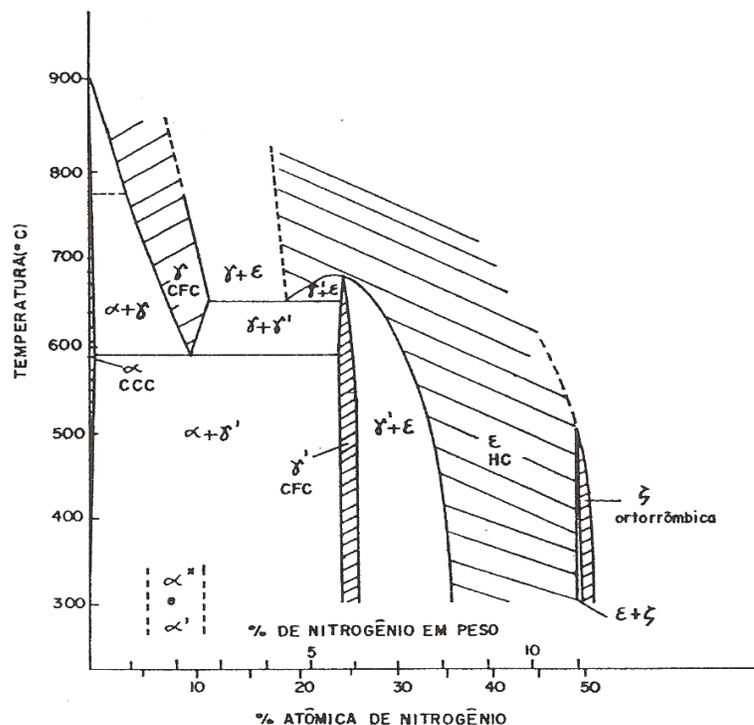


Figura 6: Diagrama de equilíbrio Fe-N [33].

A fase $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ (CFC) possui uma faixa de estequiometria que varia entre 5,30 e 5,75% N em peso. É a fase mais estável do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 650 °C. Esta fase se caracteriza por uma menor dureza e maior ductilidade na interface camada branca - matriz, comparativamente com a fase $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$, apresentando, portanto melhores características mecânicas [30].

A fase $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$ (HC) apresenta uma faixa estequiométrica muito larga, variando de 5,75 a 11% N em peso, a temperatura ambiente. É estável termicamente até 580 °C,

evoluindo para a fase $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ em temperaturas superiores. Por ser mais dura, apresenta também maior fragilidade em relação à fase $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ [30].

2.2.3.2 SISTEMA BINÁRIO CROMO – NITROGÊNIO

O sistema Cr-N apresenta especial interesse quando do estudo da nitretação realizada em aços inoxidáveis. De acordo com Pinedo [34] é considerado que, para quantidades acima de 5,6% em peso de cromo o comportamento na interação (Cr-N) tende a ser bastante forte, sendo que, abaixo deste valor, este elemento apresenta níveis de interação apenas intermediário. Assim sendo, ligas com elevado teor de cromo, tal qual aqui utilizada, exibem uma forte tendência de interação entre os componentes substitucional, no caso o cromo, e o intersticial, no caso o nitrogênio. A forte interação entre o Cr e o N é suficiente para a formação dos nitretos de cromo, os quais possuem um elevado poder endurecedor na matriz. Nestas condições ocorrem reações complexas de precipitação de nitretos de elemento de liga, tais como o CrN e Cr_2N , podendo envolver a dissolução dos carbonetos destes elementos presentes originalmente no substrato. Por efeito destas reações, a interface de nitretação se move com morfologia plana, visto que apenas o átomo intersticial se difunde e o deslocamento da interface somente ocorre após todas as reações de precipitação na frente de nitretação terem se completado. Portanto, o mecanismo de crescimento destas interfaces, no sistema de alto teor de cromo, resulta em uma interface do tipo plana ao invés do tipo difuso [35].

O nível de interação pode ser medido a partir dos dados da variação da energia livre de Gibbs, a qual determina a espontaneidade de reação. Na Tabela 4, são apresentados os valores da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$) para a formação dos

nitretos de ferro e de cromo na temperatura típica de nitretação (800 K). Deve-se ter em mente que a fase mais estável do sistema em estudo e, portanto, a que apresenta a maior tendência de formação, é a que apresenta ΔG mais negativo. A análise dos valores de ΔG indica para 800 K os seguintes valores: +28,283 , -54,125 , -65,148 kJ/mol para as fases Fe_4N , CrN e Cr_2N , respectivamente. É possível observar grande diferença dos valores de ΔG entre os precipitados considerados, sendo que para a fase Fe_4N o ΔG é maior que zero, indicando que esta formação não é espontânea, diferentemente para os nitretos de cromo (Cr_2N e CrN) que tem ΔG menor que zero, apresentando portanto espontaneidade na sua formação. Sendo de interesse, dados adicionais podem ser encontrados em [37,38].

Tabela 4: Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) na temperatura de 800 K [36].

Precipitados formados	ΔG (kJ/mol)
CrN	-54,125
Cr_2N	-65,148
Fe_4N (γ)	28,283

2.2.4 TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS FERROSOS

A faixa normal para temperaturas de tratamento no processo de NPP situa-se entre 500 e 580 °C, sendo esta a faixa de temperaturas que maximiza a NPP, pois o tratamento não ocorre no campo austenítico da liga [30].

Sob tais condições, ou seja, quando a temperatura de tratamento é inferior à temperatura de transformação α/γ , ocorre geralmente a evolução de duas camadas distintas conhecidas pelos nomes de camada composta e camada de difusão. A Figura 07 [35] apresenta o aspecto característico de uma camada nitretada por plasma em aço inoxidável

martensítico, atacada em solução Nital-4%. Observam-se três regiões distintas: camada composta, camada de difusão e núcleo da amostra.

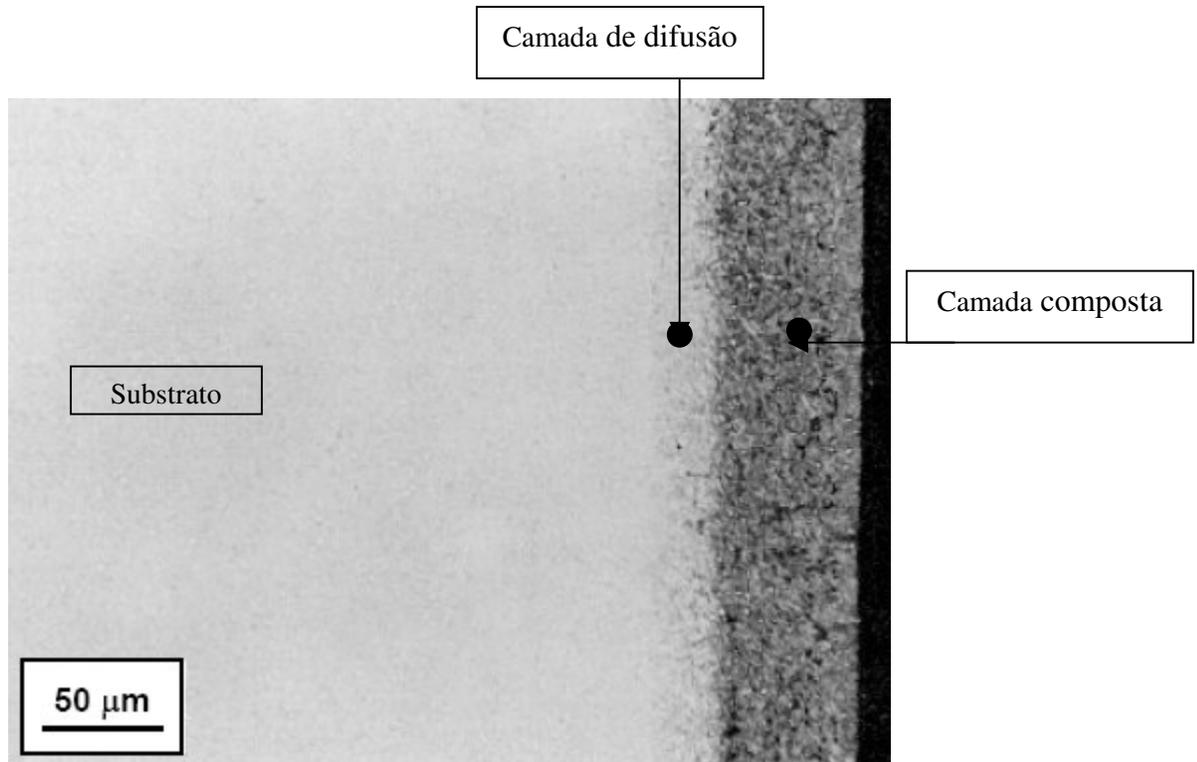


Figura 7: Microestrutura da superfície nitretada do aço AISI 420, nitretação a 480 °C, Nital 4% [35].

2.2.4.1 CAMADA COMPOSTA

A camada composta é formada na superfície do componente tratado e é constituída essencialmente de nitretos de ferro, quando da nitretação de aços ao carbono e de baixa-liga, apresentando aparência branca quando atacada com nital, daí ser chamada também de camada branca. Nos aços inoxidáveis (alta-liga) nitretados por plasma, esta camada pode apresentar os compostos $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$, $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$, Cr_2N e CrN [35], dependendo da porcentagem de nitrogênio da mistura dos gases e da quantidade de cromo na liga. Sua formação é

consequência direta do elevado gradiente de concentração de nitrogênio, promovido pelo bombardeamento das espécies na interface plasma – superfície.

2.2.4.2 CAMADA DE DIFUSÃO

A camada de difusão situa-se logo abaixo da camada composta. Esta região, conhecida também por zona de difusão, corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. Caracteriza-se por duas regiões distintas, sendo a primeira rica em nitretos precipitados geralmente na forma de agulhas e a segunda, subsequente à primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial [30].

Nas ligas ferrosas, o nitrogênio existe como átomo livre na solução sólida em posição intersticial até o limite de solubilidade no ferro ser excedida ($\approx 0,4\%$ N em peso). Nesta região, a dureza é pouco mais elevada do que a do núcleo. A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração do nitrogênio, do tempo numa dada temperatura e da composição química do material. Com o aumento da concentração de nitrogênio perto da superfície, para aços ligados apresentando elementos como Cr, Mo, V, Ti precipitados coerentes e finos, são formados quando este limite da solubilidade é excedido. Os precipitados podem existir nos contornos e no interior dos grãos. Estes precipitados, à base de nitretos, tendem a distorcer o reticulado, fixando as discordâncias e, portanto, aumentando substancialmente a dureza do material [31].

Na maioria das ligas de ferro, a zona de difusão formada pela nitretação não pode ser vista na metalografia pelo fato dos precipitados coerentes possuírem, geralmente, tamanho insuficiente para resolução ao nível da microscopia ótica. Em alguns materiais,

entretanto, o precipitado de nitreto é tão extensivo que pode ser visto em uma seção transversal atacada [31].

A título de curiosidade, na Figura 8 são apresentados diferentes aços contendo cromo, onde pode-se verificar de forma comparativa que quanto maior a quantidade de

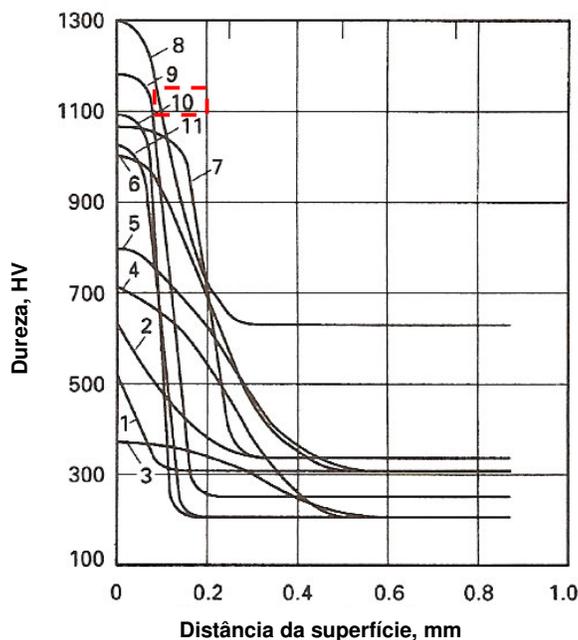


Figura 8: Perfil de dureza de vários materiais nitretados a plasma; 1. ferro fundido cinzento; 2. ferro fundido nodular; 3. AISI 4140; 4. aço para cementação; 5. aço baixa liga; 6. aço para nitretação; 7. aço com 5% de cromo trabalhado a quente; 8. aço fundido em matriz trabalhado a frio; 9. aço inoxidável ferrítico; 10. aço inoxidável 420; 11. aço inoxidável 18-8 [39].

cromo na liga maior é a dureza da camada nitretada, evidenciada pelo aumento da dureza superficial em vários materiais nitretados a plasma. Pode-se perceber que o material AISI 420 (indicado em vermelho), similar ao CA-6NM, obteve um ganho significativo de resistência superficial, em relação aos valores de dureza, quando comparados ao aço AISI 4140. Este comportamento do aço inoxidável AISI 420 está relacionado com a formação de

nitretos de cromo, os quais se alocam na rede cristalina, aumentando significativamente a resistência superficial.

2.2.5 NITRETAÇÃO E O AUMENTO DA RESISTÊNCIA SUPERFICIAL

Ashrafizadeh [40] verificou a correlação entre a resistência à fadiga e nitretação a plasma do aço Ck45. Constatou-se que o processo termoquímico aumentou em mais de 50% o limite de resistência à fadiga na condição de nitretado a gás por 70 horas e, resultados similares com relação a nitretação por plasma por 5 horas.

Gajendra [41] estudou a correlação entre diferentes rugosidades iniciais das superfícies a serem nitretadas a plasma com nitrogênio e hidrogênio no aço inoxidável AISI 304 na temperatura de 560 °C. A pressão foi de 4-mbar (3 Torr) no tempo de 24 horas nas misturas gasosas 20% N₂ + 80% H₂ e 80% N₂ + 20% H₂. As amostras foram preparadas com diferentes tratamentos; polimento, polimento grosseiro, como usinados e por esmerilhamento. A máxima dureza obtida foi 1325 HV e camada de 110 µm nas amostras nitretadas na condição com 80% N₂ + 20% H₂. As fases dominantes presentes na camada composta que foram responsáveis por este resultado foram CrN, Fe₄N e Fe₂₋₃N.

Pinedo e Monteiro [34] estudaram a cinética da nitretação por plasma de um aço inoxidável martensítico AISI 420. As nitretações foram realizadas nas temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560 °C, para os tempos de 4 horas, na mistura gasosa 75% N₂ + 25% H₂, na pressão de 250 Pa (aproximadamente 1,87 Torr). Foi verificado que, para todas as temperaturas usadas na nitretação, formou-se camada composta e de difusão devido a grande oferta de nitrogênio na mistura gasosa. A camada composta é formada pelas fases

γ -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N e CrN. Foram verificadas durezas máximas acima de 1500 HV com carga de 25 gramas.

Figueroa [42] estudou as mudanças induzidas na estrutura em diferentes temperaturas de nitretação a plasma em aços inoxidáveis martensíticos. Foi verificado que, dependendo da quantidade de austenita retida no material, diferentes transformações de fases são obtidas em baixas (340 – 360 °C) ou temperaturas intermediárias de implantação de nitrogênio. Em altas temperaturas (475 °C), uma grande mobilidade do cromo - CrN - segrega como pontos em distribuição randômica e a martensita alfa é degradada em Fe- α (ferrita). A espessura da camada nitretada segue uma relação linear com a temperatura.

Alphonsa [43] estudou o aço martensítico inoxidável 420 nitretado por plasma. A nitretação foi realizada na temperatura de 530 °C, para tempo de 20 horas, na mistura gasosa 20% N₂ + 80% H₂, e pressão de 3–4 mbar (2,25 – 3,00 Torr). Foi verificado que a camada composta, pela difração de raios-x na superfície da amostra, é formada pelas fases ϵ -Fe₃N com dispersão de CrN entre 2-5 μ m da superfície e ainda uma fase minoritária de γ -Fe₄N. A camada composta apresentou dureza superficial de 1300 HV e espessura de camada tratada de 60 μ m. Ainda, foi constatada a relação direta entre aumento da microdureza superficial e porcentagem de nitrogênio presente neste aço inoxidável martensítico.

Li e Bell [44] estudaram as propriedades a corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma. As amostras foram nitretadas a plasma nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 500° C por 20 horas, na mistura de 25% N₂ + 75% H₂, na pressão de 500 Pa (aproximadamente 3,75 Torr). Os resultados mostraram que a nitretação a plasma produziu uma camada relativamente fina consistindo de camada composta e camada de

difusão de nitrogênio na superfície do aço inoxidável AISI 410. A camada composta apresentou estrutura com várias fases. A média de espessura de camada composta para cada condição foi de 47, 86 e 135 μm , enquanto que a camada nitretada foi de 77, 166 e 186 μm , respectivamente para as amostras nitretadas a 420 °C, 460 °C e 500 °C. Pela difração de raios-X foi possível verificar as fases presentes na camada composta. Para a amostra nitretada a 420 °C a camada composta consistiu principalmente da fase de nitreto de ferro $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ e a fase incipiente $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$. Nenhum pico de nitreto de cromo CrN foi detectado, verificando que a nitretação a 420 °C previne a formação de nitreto de cromo para o aço AISI 410. Para a temperatura de 460 °C a superfície nitretada foi predominantemente de $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$, e a quantidade de $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ foi reduzida quando comparada a condição nitretação de 420 °C. Os precipitados de cromo foram detectados CrN. Na temperatura de 500 °C, a quantidade de $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ aumentou bastante, mas a quantidade de fase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ se tornou minoritária. Foi verificada a presença de CrN. É possível que na temperatura de 500 °C o nitrogênio dissolvido na matriz e combinado com o cromo presente no aço forme os precipitados de CrN. As medições de microdureza na camada nitretada apresentaram valores maiores que 1000 $\text{HK}_{0,1}$ enquanto a média das medições de substrato foi de 300 $\text{HK}_{0,1}$. Foi comprovado que a nitretação por plasma não só aumenta a dureza na superfície como também melhora a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos. Essa melhora na resistência a corrosão pode ser relacionada à formação de camada composta de nitretos na superfície do aço inoxidável martensítico durante a nitretação por plasma, a qual protege o metal do ataque corrosivo nas condições de teste.

2.3 CAVITAÇÃO

O processo de cavitação é a ação dinâmica, no interior de um fluido, associada à formação e ao colapso de cavidades ou bolhas nas regiões que ficam abaixo da pressão absoluta de vapor líquido. Quando um fluido ataca ou tem impacto direto sobre uma superfície metálica, pode-se notar severa ação mecânica com desgaste de material. Bolhas de gás, presentes no líquido, aumentam o efeito do ataque, observando-se que a presença de bolhas de ar agravam o ataque por cavitação. Isto ocorre quando em um fluxo líquido formam-se bolhas gasosas ou vapor – cavidades no líquido – vindo à origem do nome – *Cavitação*. Este fenômeno ocorre também em turbinas e rotores de bombas hidráulicas entre outros [45,46].

Em 1754, Euler cita a possibilidade de ocorrência de zonas de pressões negativas e a formação de vazios nestas regiões presentes em turbinas de reação [47]. Sua ocorrência foi encontrada inicialmente em pás de hélices de navio, na Inglaterra, em 1894 [48].

A Figura 9 mostra o fenômeno na borda de entrada de uma pá de turbina Francis. As cavidades são formadas quando a pressão no fluxo (P) cai a valores inferiores (P_{cr}) a da pressão de vapor de líquido para aquela temperatura (P_v), quando então se tem a formação de bolhas. Depois de formadas, estas cavidades, preenchidas com vapor e/ou gases, são carregadas pelo fluxo líquido até atingirem regiões de maior pressão (P_i), onde elas colapsam por implosão. Esta implosão é conhecida como cavitação e se dá normalmente acompanhada de outros fenômenos, como vibração, ruídos e erosão das paredes sólidas próximas ao fluxo (A_i) [49].

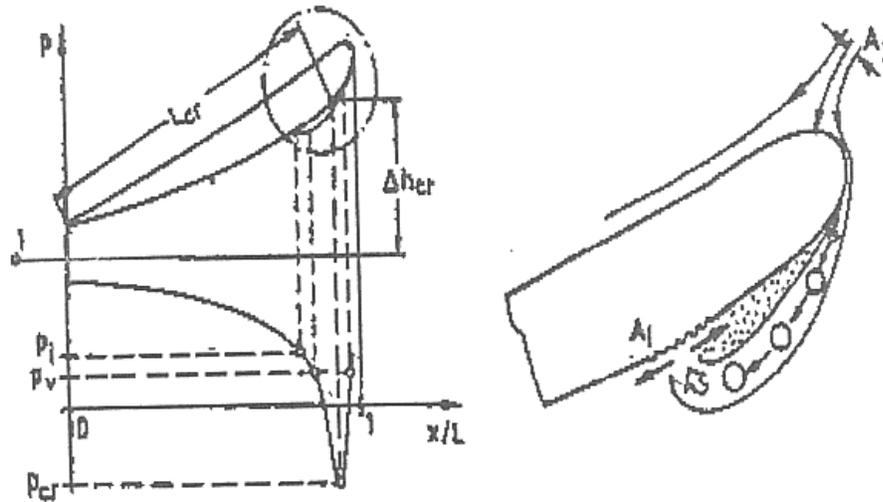


Figura 9: Formação e colapso das cavidades [49].

2.3.1 O PROCESSO DE CAVITAÇÃO

Esse processo ocorre quando a pressão local de um líquido é reduzida sem mudança de temperatura, uma condição que pode eventualmente ser alcançada aonde há nucleação de bolhas cheias de gás (ou cavidades) e crescimento destas dentro do corpo do líquido. O gás das bolhas pode ser vapor ou moléculas de substâncias que foram primeiramente dissolvidas no líquido. Se a bolha é formada por vaporização, o seu crescimento ocorrerá rapidamente, mas se a dissolução de gás é requerida para a formação da bolha, o crescimento ocorrerá mais devagar. O crescimento das bolhas de gás (como oposto a bolhas de vapor) depende da difusão do gás dissolvido para a cavidade ou da taxa de expansão de gás durante a redução de pressão. Se as bolhas formadas em baixa pressão passarem para uma região de maior pressão, seu crescimento será o contrário, e irão sofrer colapso e desaparecer como vapor condensado ou o gás é novamente dissolvido em líquido. Uma bolha de vapor irá implodir, e sofrer colapso muito rapidamente (talvez em poucos

milissegundos); já uma bolha de gás irá sofrer colapso mais devagar. A dinâmica do crescimento e colapso da bolha é mostrado na Figura 10.

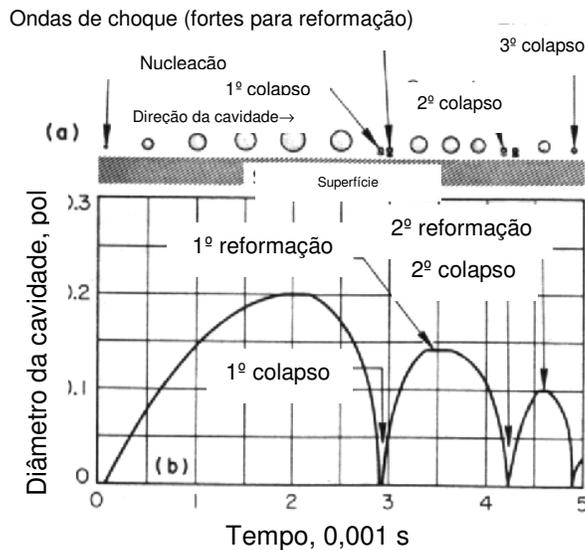


Figura 10: Mecanismo de crescimento, colapso e reformação da bolha. (a) Representação sistemática dos estágios sucessivos de crescimento, colapso, e reformação do trajeto de uma bolha. (b) Gráfico do diâmetro de uma bolha em função do tempo de (a) [46].

O colapso das bolhas produz danos aos materiais. O mecanismo exato pelo qual as bolhas sofrem colapso transmite forças severas localizadas na superfície não é totalmente entendido. Entretanto, ele praticamente envolve as ondas produzidas pelo colapso e reformação imediata da bolha como apresentado na Fig. 10, ou ataque de um micro-jato de líquido através da bolha colapsando na superfície sendo prejudicada durante o colapso não simétrico da bolha. Os processos de colapso e reformação da bolha e ainda o da não simetria de formação de micro-jato têm sido observados experimentalmente em análises analíticas realizadas por computador.

Quando a bolha está próxima à superfície sólida, o líquido vindo da superfície sólida estará mais lento do que aquele dentro do fluido. Uma bolha esférica inicial será

reduzida assimetricamente. Então, um micro-jato será projetado ao lado da superfície sólida. A velocidade do micro-jato depende de vários fatores, especialmente da pressão. Alguns cálculos mostraram que a velocidade normalmente é acima de 100m/s. Isto pode produzir pressões da ordem de centenas de MPa, suficientes para causar danos na maioria dos materiais [51].

Um aspecto do colapso da bolha de gás é importante; com o intuito de retardar significativamente o colapso e reduzir o dano, o gás deve ser capaz de absorver o trabalho termodinâmico envolvido no colapso da bolha [46]. Quando um grande número de bolhas são formadas num mesmo momento, na superfície metálica, têm-se as nuvens de bolhas. Essas bolhas quase imediatamente sofrem colapso ou implosão, devido ao fato de atingirem áreas de pressões elevadas. Quando as paredes das bolhas colidem, uma forte onda de choque se forma, produzindo avarias nos materiais adjacentes. Como milhões de bolhas ou cavidades podem sofrer colapso sobre uma pequena área no decorrer de um segundo, avarias visíveis podem ser rapidamente produzidas. Também se deve considerar que divergência e rotação do fluxo, ao gerarem regiões de pressão muito baixa, sujeitam o líquido a forças maiores do que sua força de coesão, rompendo sua continuidade e formando cavidades [50,52].

Cavitação geralmente ocorre em um líquido de baixa pressão de vapor e baixa concentração de gás dissolvido, quando a bolha é incapaz de absorver qualquer quantia significativa de trabalho. Assim, quase toda a energia do colapso será usada para comprimir o líquido ao redor. O conteúdo da bolha no colapso tem um significativo efeito de retardamento na bolha que sofreu o colapso e o dano que resulta dela somente quando a pressão de vapor é altamente comparada com a pressão ambiente ou quando a concentração de gás dissolvido é alta. Esse efeito é chamado efeito termodinâmico [46].

Algumas características dos líquidos podem ter influência nos danos ocasionados por cavitação. Entre eles devem ser citadas:

- ✓ *Alta pressão* – o pico de pressão pode atingir algumas centenas de MPa ou até GPa. Isto quer dizer, maior que o limite elástico da maioria dos materiais;
- ✓ *Pequena dimensão* – a dimensão dos micro-jatos é muito pequena (desde poucos micrômetros até centenas de micrômetros). Então, cada impacto na superfície sólida se concentra numa área pequena.
- ✓ *Tempo* – a duração de um impacto é de apenas alguns microsegundos.
- ✓ *Alta temperatura* – por causa da dissipação localizada de energia durante o colapso, a temperatura local pode ser muito alta (na ordem de milhares de graus Celsius) [50].

Quando as condições que conduzem à corrosão existem em presença da cavitação, há uma aceleração nas avarias. Os produtos de corrosão podem ser mais rapidamente removidos do que em condições estáticas, e assim novas superfícies são expostas à ação do meio corrosivo; ferro fundido ou aço têm uma perda de peso mais rápida na água do mar do que em água potável, nas mesmas condições de cavitação [52].

2.3.2 PRESSÕES DE COLAPSO DAS BOLHAS

As pressões de colapso foram primeiramente determinadas por Lord Rayleigh [51] em 1917 e, desde então, têm sido estimadas por muitos outros usando modificações desta teoria. Rayleigh descobriu que, para uma bolha vazia entrar em colapso com simetria esférica em um fluido incompressível, a velocidade de colapso da bolha na superfície e a

pressão, no instante do colapso, tendem a ser infinitamente grandes quando o raio da cavidade se aproxima de zero. Estudos complementares sobre a teoria de Rayleigh são encontrados em [51-54].

Os estudos de Rayleigh consideram bolhas ou cavidades esféricas, mas é sabido que o colapso nem sempre ocorre esféricamente devido aos gradientes de pressão, deformações iniciais da cavidade devido a sua movimentação, proximidade de superfícies sólidas, instabilidades dos fluxos acelerados, etc. O colapso não esférico ocorre normalmente com a formação de micro-jatos, conforme exemplificado esquematicamente na Figura 11. Nesta figura pode-se observar a deformação da bolha, inicialmente esférica, formando-se uma depressão, a qual é preenchida pelo líquido. O processo se completa com a formação de um tubo na região central da bolha por onde o líquido passa com alta velocidade 100 a 500m/s [46,47].

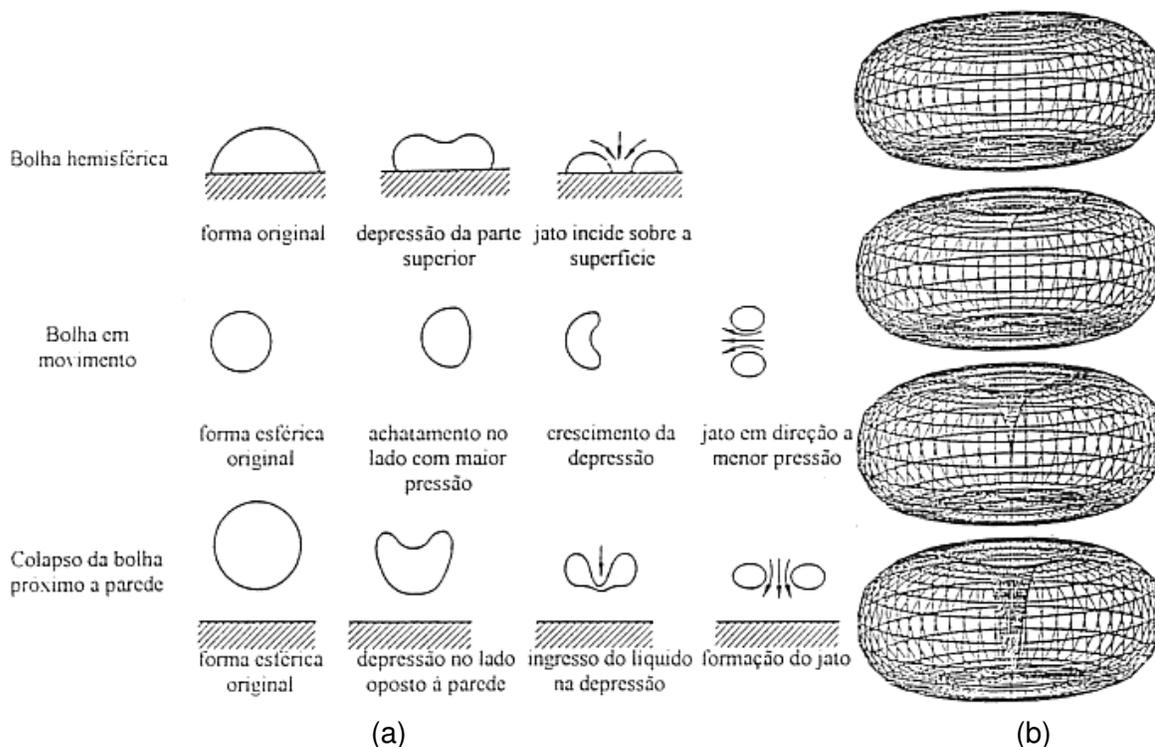


Figura 11: (a) Formas de colapso das cavidades; (b) Formação esquemática de micro-jato [53].

Assim, o processo de dano pode ser totalmente similar a aquele de ataque líquido por cavitação, exceto o jato que é muito menor (poucos microns em diâmetro), sendo que as pressões de colapso variam da ordem de 30 a 223 MPa (300 a 2200 atm) [46].

Pela dificuldade de prever o real comportamento do fluxo e pelo fato da presença das muitas variáveis envolvidas, o estabelecimento teórico da implosão é dificultado e isto explica a grande variação de pressão documentada em diferentes bibliografias sobre o assunto. O dano por cavitação da superfície sólida ocorre quando se alcançam valores de pressão acima dos limites de resistência dos materiais.

2.3.3 MECANISMO

O ciclo da cavitação é repetido milhares de vezes. A continuidade do processo deixa a superfície com pites ou alvéolos, podendo até arrancar pedaços do metal. O processo de cavitação origina no material a deformação plástica e remoção de material.

Sabe-se que o dano tem natureza mecânica, como mostram as experiências efetuadas com materiais quimicamente neutros, como vidro e bakelite [55].

É evidente que, com as mudanças cíclicas de pressões, há condições para ocorrência de fratura por fadiga do material [50,56], o qual é classificado como um dos principais mecanismos de cavitação em materiais metálicos.

É importante ressaltar que o mecanismo da erosão sob cavitação não está completamente elucidado. Diversas teorias são propostas para explicar esse tipo de erosão, podendo citar, entre elas, a teoria mecânica, a mecânica-química, a eletroquímica e a termelétrica. Isoladamente elas falham em explicar todos os fatos, podendo ocorrer a coexistência desses fenômenos. A questão de qual será o mais importante mecanismo, em

cada caso, dependerá provavelmente do material considerado, da extensão do crescimento das bolhas antes do colapso, da temperatura local, de impureza e do conteúdo de ar da água.

Do ponto de vista de energia de dissipação, energia de impacto pode ser absorvida pela deformação elástica ou plástica do material ou pela fratura. A capacidade de absorção de energia por deformação sem que ocorra remoção de material está diretamente ligada à resistência à cavitação dos materiais [50].

2.3.4 CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MECÂNICAS, CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO

Até o presente momento, as características mecânicas como por exemplo; dureza, energia de deformação, resiliência, tensão, e sua correlação com a resistência à cavitação vêm sendo muito exploradas, porém não se tem plena segurança dos resultados, pelo fato destas correlações não se repetirem se aplicadas a outros grupos de materiais [49].

A resistência à fadiga é a que está mais próxima da resistência à cavitação. Alguns pesquisadores verificaram uma forte correlação entre os parâmetros de deformação cíclica (fadiga) e taxas de erosão por cavitação [57].

Okada e Iwai [58] consideram que o processo de erosão por cavitação é causado por fratura por fadiga pela repetição de pequenos carregamentos assim como pequeno número de carregamento com grandes cargas. Entretanto, há um valor limite no qual os carregamentos de impacto começam a contribuir para a fratura por fadiga. Este valor depende do tipo do material, estrutura cristalina, etc.

Matérias frágeis, como cerâmicas, exibem freqüentemente falhas frágeis por causa da sua baixa capacidade de absorção de energia durante a deformação devido ao impacto. A remoção de material é causada pela propagação de trincas na superfície ou nos contornos de grão. A energia absorvida para remover um dado volume de material por trincamento é muito menor do que o necessário para remover o mesmo volume de material por deformação plástica. Esta é a causa do porquê dos materiais frágeis serem geralmente pouco resistentes à cavitação. Eles não apresentam deformação inicial e a perda de massa ocorre nos períodos iniciais do ensaio [49].

Na Figura 12 são apresentadas as fases principais do processo de erosão pelas quais a cavitação ocorre, considerando-se materiais dúcteis e frágeis.

<u>MATERIAIS DÚCTEIS</u>		<u>MATERIAIS FRÁGEIS</u>
Deformação	Período de incubação	
Alteração estrutural	↓	
<u>Fadiga</u>		<u>Fadiga</u>
Remoção de partículas	Período de estabilidade	Remoção de partículas
Formação de cavernas	↓	
Erosão acelerada		Erosão acelerada

Figura 12: Comportamento dos materiais à cavitação [59].

A microestrutura e a composição química dos materiais são de grande importância na sua resistência à erosão por cavitação. Os planos de deslizamento, as camadas superficiais endurecidas, o tamanho de grão, maclação, transformação de fase, precipitados, falhas de empilhamento, entre outros mecanismos, têm sido analisadas [60]. O aumento da

resistência à erosão tem sido associado à adição de elementos de liga aos materiais, tais como cromo, níquel, manganês e cobalto, têm apresentado uma ótima resistência à cavitação. Adicionalmente, alguns estudiosos observaram que a resistência à erosão de um material com mais de uma fase irá depender da quantidade desta e da sua dispersão na matriz. A presença de uma segunda fase fina e dispersa na estrutura melhora a resistência à erosão. Porém uma segunda fase mais grosseira permite que as trincas se propagem mais facilmente pelos contornos das fases [8].

2.3.5 ENSAIOS DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO

Grandes avanços na área de ensaios em laboratório de cavitação foram realizados com benefícios econômicos e também em relação à precisão de resultados e tempo de ensaio. Os principais métodos são: Venturi, do disco rotativo, vibratório e do jato cativante, merecendo destaque o método vibratório, o qual foi utilizado neste estudo. Este método é certamente o mais simples, barato e o mais difundido nos ensaios de cavitação, sendo este normalizado conforme ASTM G32/85 [61]. Os corpos de prova são fixos ao final de um vibrador que oscila com alta frequência e pequena amplitude e estão imersos normalmente em água. A oscilação cria alternadamente zonas de baixa e alta pressão na superfície inferior do corpo de prova, levando ao aparecimento e posterior implosão das bolhas.

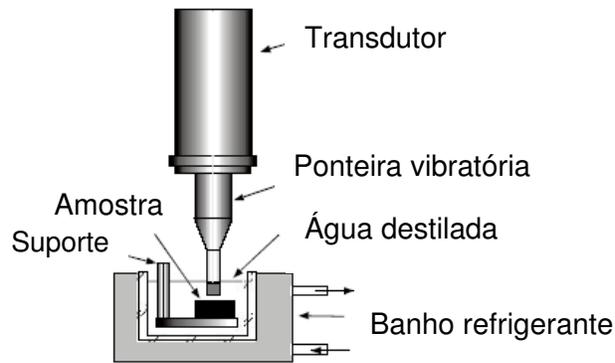


Figura 13: Método vibratório [62].

No ensaio de cavitação, para todos os materiais, o processo passa pelo mesmo desenvolvimento, que se divide em 4 fases distintas conforme mostrado na Figura 14.

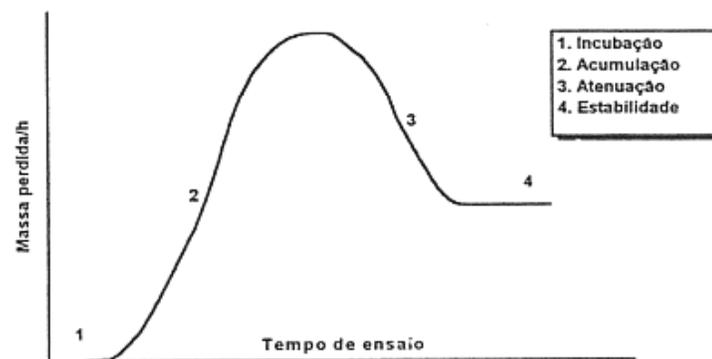


Figura 14: Perda de peso por unidade de tempo em função do tempo de ensaio – curva típica.

Foi verificada a existência da dependência entre o desempenho a cavitação e o tempo de ensaio. Esta dependência foi observada em diferentes tipos de ensaios e materiais e pode ser dividida em quatro fases principais:

1. *Incubação*: tempo durante o qual o material não apresenta perda de massa. A energia de impacto é dissipada pela deformação elástica ou plástica ou pela falha de muitos materiais com efeito de endurecimento superficial. A

superfície já mostra algumas modificações como indentações, ondulações, delineamento dos contornos de grãos, planos de deslizamento inferiores, trincas. A determinação da duração deste período depende da precisão de medida de massa.

2. *Acumulação*: quando o limite de resistência do material é alcançado, a continuação de deformação plástica leva ao desprendimento de material e à propagação de trincas próximas à superfície. O resultado é uma aceleração na taxa de remoção de material. A taxa de erosão pode aumentar ou se manter constante dependendo do tipo do material e das condições de cavitação. As crateras ou os pits estão associados de alguma maneira a natureza do material, contorno de grão, plano de escorregamento, ou qualquer outro aspecto.
3. *Atenuação*: é o estágio final no qual há um decréscimo da taxa de erosão e depende de muitos fatores como as propriedades do material, interações entre fluxo de líquido e superfície pela acomodação do processo. Aparecem crateras isoladas e profundas na superfície do material. A rugosidade elevada da superfície absorve parte da energia de impacto, diminuindo assim a taxa de erosão;
4. *Estabilidade*: a taxa de erosão torna-se quase constante.

Rao [63] determinou o papel do período de incubação na correlação e previsão do período de tempo necessário para atingir a máxima taxa de erosão.

O período de incubação pode ser definido de duas maneiras: (a) período sem perda de massa, e, (b) interseção sobre eixo do tempo obtido pela extensão da porção da curva perda de massa x tempo. O período definido por (a) é o termo geralmente utilizado como o período de incubação, enquanto o período definido por (b) é conhecido como o período de iniciação. A existência de período sem perda de massa geralmente indica que a falha do material é causada por fadiga.

A correlação entre período de iniciação t_i e o período para atingir a máxima taxa de erosão t_m com o período de incubação t_c são apresentados e apontados, sendo possível prever os valores de t_i e t_m e portanto a vida do componente com o conhecimento de t_c . Para a previsão dos valores de t_i e t_m em experimentos em campo com condições de fluxo similar a aqueles de venturi e disco de rotação, Rao [63] apresenta abaixo as equações simples e generalizadas (1) e (2):

$$t_i = 2,9 * t_c^{1,15} \quad (1)$$

$$t_m = 4,0 * t_c^{1,15} \quad (2)$$

A Figura 15 apresenta a definição do período de incubação t_c , período de iniciação t_i e o período necessário para obter a máxima taxa de erosão t_m .

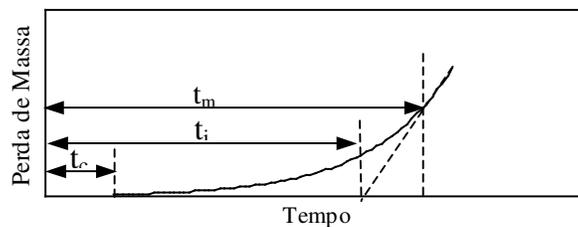


Figura 15: Definição do período de incubação t_c , período de iniciação t_i , e o período necessário para obter a máxima taxa de erosão t_m [63].

Para o presente estudo, a determinação do tempo de incubação e taxa de erosão das amostras ensaiadas, nas diferentes condições, foi realizada conforme norma ASTM G32 [61]. A Figura 16 apresenta curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação da taxa de erosão acumulativa e taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação. No caso estudado, foram determinados a incubação nominal A e a máxima taxa erosiva, $\tan B$. Assim, na equação da reta $y = a.x + b$, a é taxa de erosão (mg/hora) e b/a é o tempo de incubação em horas.

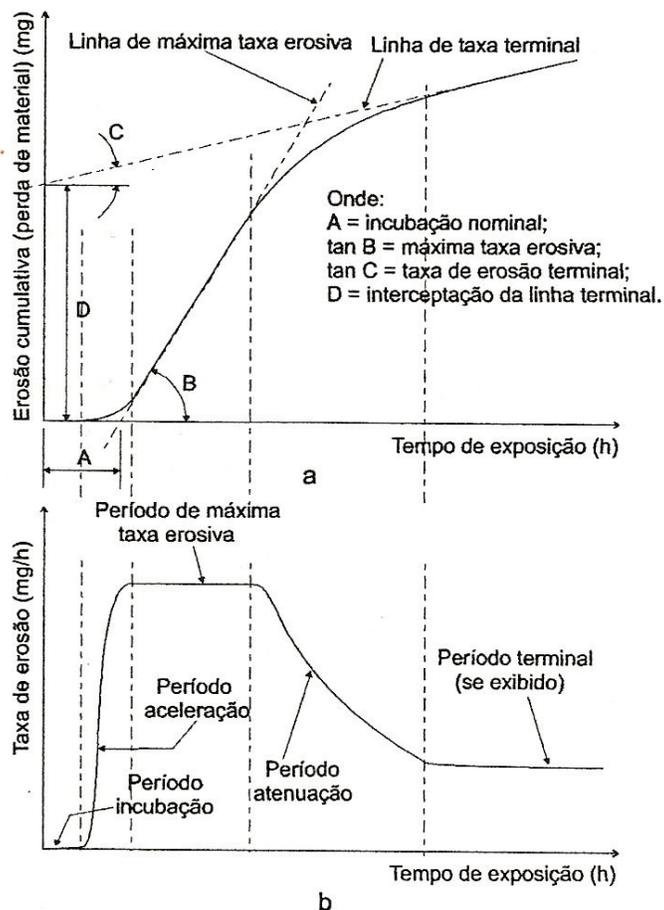


Figura 16: Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação; (a) taxa de erosão cumulativa e; (b) taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação, adaptado de [61].

Um outro aspecto a ser considerado, é a relação da resistência à cavitação de um dado material com seu tamanho de grão. O tamanho de grão refinado produz pequenas partículas erodidas e conseqüentemente resulta em uma baixa taxa de erosão por cavitação. A alta resistência à cavitação associada ao tamanho de grão refinado pode ser explicado pelo aumento no trabalho necessário para remover o material, relacionado pela expressão, Eq. 3 abaixo, de Hall-Petch [64]. Assim conclui-se que, quanto maior o diâmetro do grão (menor número ASTM), menor será a resistência à cavitação.

$$\sigma_0 = \sigma_i + k' D^{-1/2} \quad (3)$$

Onde;

σ_0 – *tensão de escoamento;*

σ_i – *tensão de atrito que se opõe ao movimento das discordâncias;*

k' – *constante que representa uma medida da extensão do empilhamento de discordâncias nas barreiras;*

D – *diâmetro do grão.*

Por último, a presença de micro-defeitos incluindo micro-trincas, poros e impurezas influenciam na resistência a cavitação do material. Pelo fato da cavitação ser um fenômeno localizado, qualquer micro-defeito no material pode afetar na resistência à cavitação [8].

No caso da presença de poros na superfície do material verificou-se uma considerável redução ou até uma extinção do período de incubação. Esta modificação no período de incubação está relacionada ao fato de que, quando da presença da porosidade, a

taxa de erosão inicia com valores elevados nos primeiros ciclos, tendendo a estabilizar neste patamar. A explicação é que, devido à alta taxa erosiva inicial, atinge-se logo o regime permanente nestas regiões, o que significa elevada rugosidade e, deste modo, um efeito de amortecimento dos impactos provocados pelas implosões e/ou microjatos [65].

As características da resistência à cavitação pode ser resumida em [66];

- ✓ Menor quantidade possível de defeitos e impurezas;
- ✓ Alta resistência para ancoramento das discordâncias;
- ✓ Baixa energia de falha de empilhamento que influencia o movimento e formação das discordâncias durante a deformação;
- ✓ A estrutura deverá apresentar uma distribuição homogênea de pontos de ancoramento e igual energia de falha de empilhamento;
- ✓ Tamanho de grãos deverá ser pequeno para elevar a força necessária ao arrancamento das partículas superficiais.
- ✓ Material deverá apresentar alta plasticidade para limitar a propagação de trincas.

2.3.6 AÇOS x CAVITAÇÃO

Os ensaios de cavitação realizados por Wang [67] utilizaram amostras de ligas SMA (shape memory alloys) a base Fe-Mn, aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis martensíticos, do tipo CA-6NM. As ligas SMA possuem a capacidade de retornar a uma forma ou tamanho previamente definido quando sujeito a um ciclo térmico apropriado. As ligas SMA apresentaram uma maior resistência à cavitação, aproximadamente 7 vezes

maior que o aço inoxidável martensítico e, entre 5 e 20 vezes mais resistentes que as ligas inoxidáveis austeníticas.

Foram realizados ensaios de cavitação pelo método ultrassônico em amostras de liga Fe-Mn-N e aço inoxidável martensítico, CA-6NM. Observou-se que a liga austenítica Fe-Mn-N apresentou uma resistência à cavitação pelo menos 8 vezes superior à do aço inoxidável. Os mecanismos de perda de massa presentes na liga Fe-Mn-N austenítica, bifásica austenítica e ferrítica e, martensita do aço inoxidável foram bem distintos. No aço inoxidável martensítico a perda de massa ocorreu nas agulhas ou placas de martensita enquanto no aço Fe-Mn-N bifásico ocorreu nos contornos de grão austenita-ferrita, e na liga Fe-Mn-N austenítica ocorreu no interior dos grãos [68].

Feller [69] analisou a resistência à cavitação de vários metais puros (alumínio, cobalto, cromo, cobre, ferro, magnésio, molibdênio, níquel, tungstênio e zinco) e algumas ligas comerciais cobre-ferro, níquel e cobalto pela perda de massa e pela superfície cavitada. Os resultados obtidos levaram a concluir que a resistência à cavitação é decididamente determinada pela energia de ligação dos átomos e pela estrutura cristalina do metal base.

Richman e Mcnaughton [70] analisaram a correlação entre as propriedades mecânicas dos metais e seu comportamento frente à cavitação. Observaram que a cavitação pode ser descrita como um processo de fadiga, onde o período de incubação e a taxa de remoção de material dependem de um coeficiente de resistência à fadiga. Entre as diversas propriedades dos metais, constataram que a Energia de Falha de Empilhamento é a propriedade que melhor se correlaciona inversamente com a taxa de remoção de material.

Muthukannan [71] avaliou a resistência à cavitação do aço inoxidável AISI 420 com revestimento a laser de intermetálicos de NiAl–Ni₃Al (IC) e de matriz composta de intermetálicos (IMC) com reforço de TiC. Foi verificado que a resistência do IC e IMC foi 3,3 e 3,6 vezes maior do que na amostra como recebida e 2,4 e 2,6 vezes maior da amostra tratada termicamente, respectivamente. O aumento da resistência à cavitação foi atribuído à capacidade de encruamento dos revestimentos de aluminídio de níquel (IC). A resistência foi melhorada pelo reforço da matriz com o revestimento de TiC. Nenhuma correlação foi determinada entre a resistência à erosão e dureza, indicando que a dureza sozinha não melhora a resistência à cavitação.

Cheng, Kwok e Man [72] estudaram a influência na resistência a cavitação do material 440C com tratamento superficial a laser. O aumento na dureza foi mais efetivo na melhoria da resistência à cavitação. A camada tratada, de espessura 100 µm, constituiu-se de martensita, austenita retida e carbeto finos. A dureza obtida variou de 600-800 HV. Verificou-se que a dureza é dependente dos parâmetros do processo. A resistência à cavitação do material tratado a laser foi 3 vezes superior àquela obtida pelo tratamento térmico convencional. A alta resistência à erosão foi atribuída à microestrutura desejável, que possuía favorável combinação de dureza e tenacidade e ainda contendo poucos sítios para o ataque por erosão.

Ahmed [73] realizou ensaios de cavitação no aço inoxidável AISI 304 na condição de distribuição de nucleação da cavitação uniforme. Foi analisada a fratura numa superfície macia e também o efeito da rugosidade no desenvolvimento e propagação das trincas e o segundo estágio do período de incubação. Concluiu-se que o mecanismo de falha é o de fadiga e fratura dúctil, e também que mesmo a baixa rugosidade tem importante papel do

desenvolvimento e/ou propagação das trincas e na remoção microscópica de partículas, o que diminui o tempo de incubação.

Godoy [9] estudou a resistência a cavitação do aço ao carbono AISI 1045 em 4 condições diferentes de superfícies tratadas: a) AISI 1045; b) AISI 1045 nitretado por plasma; c) AISI 1045 revestido com $Cr_{1-x}N_x$ pelo processo PAPVD (“Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition”); e d) AISI 1045 submetido ao tratamento duplex, ou seja, nitretado por plasma e revestido com $Cr_{1-x}N_x$ pelo processo de deposição de vapor assistido pelo plasma PAPVD. Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM G 32-85. Foi verificado que o tratamento de nitretação por plasma, combinado ou não com revestimento PAPVD, aumenta significativamente o período de incubação e foi capaz de promover baixas taxas de erosão por longos tempos. O sistema duplex apresentou baixas taxas de erosão em todos os tempos do processo de cavitação, indicando que a combinação de nitretação a plasma e revestimento pelo processo PAPVD deve ser usado em aplicações onde a resistência a cavitação é de principal importância.

Pereira [74] estudou a tenacidade, a molhabilidade do cordão e a resistência à cavitação dos metais de adição disponíveis comercialmente para a soldagem dos aços inoxidáveis martensíticos pelos processos MIG e eletrodo tubular. Neste estudo são comparados os resultados do ensaio acelerado de cavitação do aço CA-NM com 0,021% C temperado e revenido e com metais de adição (maciço e tubular) no estado como soldado. Os melhores resultados foram evidenciados para as amostras apresentando metais de adição (em comparação ao aço CA-6NM temperado e revenido) e, dentre esses, a menor taxa de erosão foi observada para o arame maciço (metal de adição AWS ER 410 Ni Mo), no estado como soldado e sem tecimento, tendo apresentado uma taxa de erosão de apenas 2,4

mg/h, bastante inferior ao metal de base CA-6NM temperado e revenido, 6 mg/h, e no estado soldado com arame tubular (metal de adição AWS E 410 Ni Mo T-2) taxa de erosão de 4 mg/h. Estas diferenças encontradas na resistência à cavitação, estão relacionadas com as microestruturas (particularmente o tamanho de grãos), como também, com o percentual de fases presentes na microestrutura (martensita, austenita e ferrita delta), resultantes das condições de processamento dos materiais (fundição e soldagem). Os metais de adição, na condição como soldado, apresentaram melhores resultados em relação ao aço CA-6NM temperado e revenido, por apresentarem microestrutura mais refinada. Admite-se que a presença de inclusões provenientes do fluxo do arame tubular tenha efeito negativo, favorecendo a maior taxa de erosão desse material.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As amostras de aço inoxidável CA6-NM fundido, temperado e revenido foram submetidas ao processo de nitretação por plasma e cavitadas até que seu tempo de incubação fosse determinado. O trabalho experimental foi dividido em cinco etapas;

- ✓ Caracterização da matéria-prima;
- ✓ Preparo das amostras;
- ✓ Nitretação por plasma das amostras;
- ✓ Ensaio de cavitação das amostras;
- ✓ Caracterização das amostras nitretadas e cavitadas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O material CA-6NM foi obtido por fundição juntamente com a pá da turbina tipo Francis (Francis Runner Crown), e que hoje se encontra na Usina Hidrelétrica de Salto de Caxias. Após fundido, foi temperado, com taxa de aquecimento de 27 °C/h, na temperatura de 1050 °C ± 20 °C por 10 horas, e resfriado ao ar agitado. Após a têmpera, foi realizado o revenido, com taxa de aquecimento de 28 °C/h, mantido por 10 horas na temperatura de 625 °C ± 10 °C e resfriado ao ar com taxa de resfriamento de 21 °C/h [27].

As amostras foram caracterizadas por espectrometria de emissão óptica, visando determinar a composição química do material. Medições de dureza e análise metalográfica foram realizadas com o objetivo de verificar qual a condição do material no seu estado de fornecimento.

A espectrometria de emissão óptica foi realizada em equipamento da marca Baird com rastreabilidade internacional em certificados emitidos por National Institute of Standards & Technology instalado na empresa Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda. O padrão utilizado para calibração do equipamento foi Brammer Standard BS 88E.

A determinação da microestrutura seguiu as etapas convencionais de preparação metalográfica, envolvendo corte, lixamento e polimento. Foram usadas lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200. As amostras foram polidas em alumina e diamante (1 μ m).

O ataque metalográfico foi realizado com reagente químico Vilella apropriado para o material estudado.

As medições de dureza foram executadas na seção transversal da amostra utilizando um microdurômetro de bancada na escala Vickers com carga de 1 kg (HV_1) e em durômetro de bancada Rockwell na escala C (HRC).

A difração de raios-x foi realizada com o objetivo de se verificar as fases presentes da matéria-prima. O equipamento utilizado foi um Shimadzu com tubo de cobre com λ igual a 1,54 nm, instalado no LORXI - Laboratório de Ótica de Raios-x pertencente ao departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram cortadas nas dimensões 20x30x10mm por eletro-erosão a fio, apresentando raio de concordância de 2mm em cada aresta da amostra.

Foi realizado um furo de comprimento de 15 mm e diâmetro de 5 mm em uma das faces de 10 x 20 mm para possibilitar o posicionamento de cada amostra no cátodo utilizado no processo de nitretação.

O procedimento de preparo das amostras previamente ao tratamento de nitretação consistiu de lixamento e polimento. O lixamento das amostras foi realizado utilizando-se seqüência de 320, 400, 600 e 1200 granulometria seguido de polimento em alumina (Al_2O_3) 1 μ m em solução com água e também pelo sistema MD+DIAPRO Struers – método Y. As duas faces de 20x30mm, de cada amostra, foram lixadas e polidas.

3.3 NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS

A nitretação por plasma foi realizada na instalação do LTPP - Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma localizado da Universidade Federal do Paraná. A Figura 17 apresenta uma fotografia da instalação usada. Os tratamentos foram realizados na temperatura de 500 °C, na pressão de 4 Torr com as seguintes misturas gasosas e tempos de tratamento:

- Condição 1: 5% N_2 + 95% H_2 por 2 horas;
- Condição 2: 10% N_2 + 90% H_2 por 2 horas;
- Condição 3: 20% N_2 + 80% H_2 por 2 horas;
- Condição 4: 5% N_2 + 95% H_2 por 6 horas.



Figura 17: Instalação para nitretação por plasma do LTPP/UFPR.

Na Figura 18 é apresentada fotografia da estrutura externa da câmara de vácuo detalhando-se o cátodo e a amostra nele posicionada.

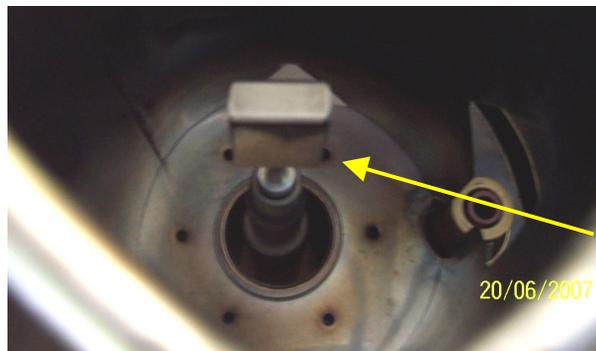


Figura 18: Detalhamento da estrutura de cátodo.

As temperaturas, variando entre 0 e 520 °C, foram medidas por meio de um termopar convencional chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG), com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico, posicionado a uma

profundidade de 15 mm no interior das amostras. Estes termopares são indicados para a faixa de medição entre 0 e 1260 °C e apresentam como limites de erro $\pm 0,75\%$ da temperatura medida.

O controle de temperatura durante o processo foi realizado pelo controle de tempo de pulso ligado (Ton). Para tanto foi utilizada uma fonte de potência pulsada com período de 240 μs . A tensão do pulso foi especificada em 660 ± 20 V. A Figura 19 apresenta a evolução dos pulsos considerando-se tempos ligados de 10 μs (a) e 200 μs (b). Para o aquecimento das amostras foram utilizados tempos ligados variando entre estes valores.

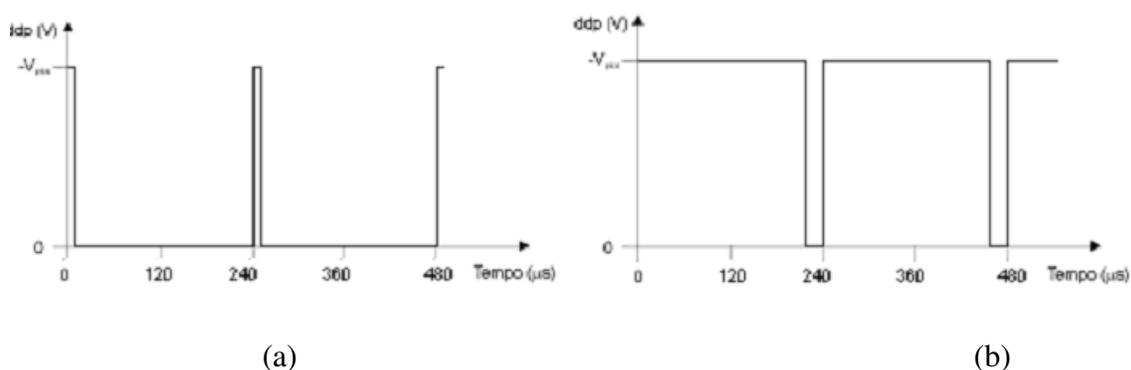


Figura 19: Esquema da forma de pulso de tensão da fonte para dois casos: (a) Ton de 10 μs e; (b) Ton de 200 μs .

O procedimento de limpeza do reator após abertura do mesmo para a montagem foi dividido em três etapas, previamente à determinação das curvas de aquecimento:

- ✓ limpeza das amostras de aço inoxidável em éter de petróleo sob ultra-som durante 10 minutos;
- ✓ obtenção do vácuo limite de 10^{-2} Torr, com lavagens (no mínimo duas) sob fluxo de hidrogênio de 4 cm^3/s ;
- ✓ pré-descarga elétrica, em H_2 , com aquecimento do cátodo central à temperatura de 300 °C, e pressão de 3 Torr por 10 minutos.

3.4 ENSAIO DE CAVITAÇÃO DAS AMOSTRAS

O ensaio de cavitação foi realizado conforme norma ASTM G32/85 - “ASTM Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus” na Universidade Federal de Santa Catarina. Este ensaio consiste basicamente da medição da perda do peso ou volume do corpo de prova fixado a uma distância de 0,5 mm da ponta de sacrifício do vibrador, que pulsa em banho de água destilada. No presente ensaio o método indireto foi utilizado devido as dimensões necessárias da amostra para a nitretação. Fato que não seria possível se utilizado o método direto, no qual os corpos de prova de massa apropriada são acoplados diretamente a ponta do sonotrodo por meio de rosqueamento sob torque pré-definido. As Figuras 20 e 21 apresentam detalhes do equipamento e do ensaio utilizado, respectivamente.

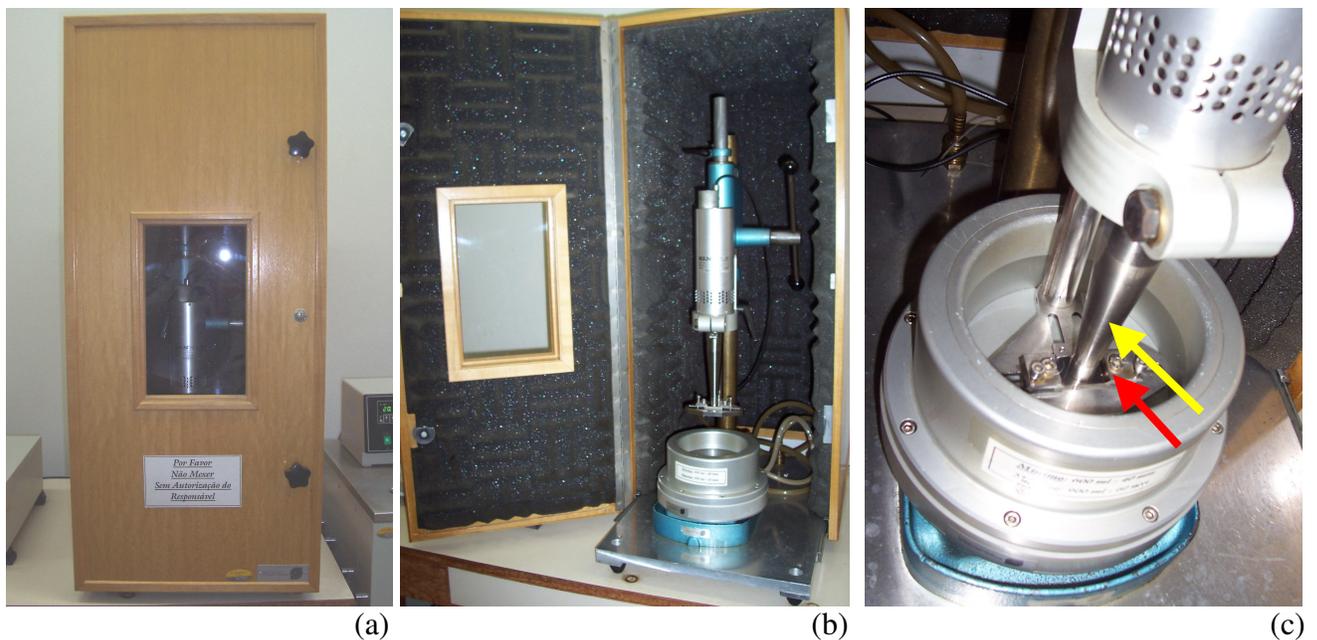


Figura 20: Equipamento de ensaio de cavitação: (a) Vista frontal; (b) Parte Interna; (c) Local de fixação da amostra (seta vermelha) e ponta de sacrifício (seta amarela).

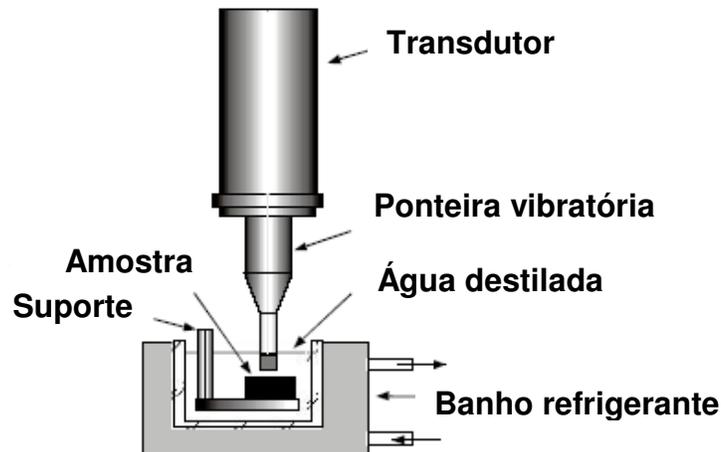


Figura 21: Detalhe do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto [61].

As amostras, antes do ensaio, foram limpas por 5 minutos em banho de álcool por ultra-som. A frequência utilizada foi $20 \text{ kHz} \pm 0,2 \text{ Hz}$ com amplitude de $50 \mu\text{m}$. A ponta de sacrifício foi usinada em aço inoxidável AISI 304 e polida até uma rugosidade inicial da superfície de ensaio de $1 \mu\text{m}$.

A temperatura da água destilada foi controlada na temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras foram imersas numa profundidade de 10 mm.

A determinação da perda de massa foi realizada para os tempos de ensaio de 1, 3, 7 e 15 horas. Este procedimento possibilitou estimar o tempo de incubação para cada condição estudada. As medições foram realizadas em balança eletrônica com precisão de 0,1 mg, sendo que as massas foram determinadas antes e depois dos testes. Tempos intermediários de ensaios de 20 e 30 minutos foram realizados para tempos de até 6 horas, visando detalhar a evolução da perda de massa e o tempo de incubação

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E CAVITADAS

Procurou-se realizar as análises metalográfica das amostras após a nitretação, tendo sido obtido para cada condição estudada o detalhamento microestrutural da camada nitretada e do núcleo da amostra, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em equipamento da marca Jeol instalado no Lactec, nas superfícies cavitadas com o objetivo de verificar a evolução do tempo de ensaio e erosão de material e também correlacionar com mecanismo de falha.

A determinação dos perfis de microdureza junto à seção transversal das amostras nitretadas foi realizada usando-se um equipamento HMV Micro Hardness Tester Shimadzu com carga 980,7 mN (100 gramas) com tempo de aplicação da carga de 10 segundos. Ainda, foram realizadas medições de microdureza com carga de 500 gramas na superfície das amostras nitretadas, com o objetivo de obter a dureza efetiva da camada superficial.

A técnica de nano-indentação foi também empregada nas amostras nitretadas e não nitretadas. Neste mesmo ensaio foi possível verificar o perfil da rugosidade superficial de cada condição estudada. O equipamento utilizado foi NANO INDENTER XP da marca MTS SYSTEMS instalado no Laboratório de Propriedades Nano-Mecânicas do departamento da Física na Universidade Federal do Paraná. Nestes ensaios foi utilizada carga de 40 gramas (400mN) e tempo de carregamento de 10 segundos.

Por fim, as amostras nas diferentes condições estudadas foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios-X com o objetivo de verificar as fases presentes após a nitreção, antes e depois do ensaio de cavitação. O equipamento utilizado foi o mesmo já descrito anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A Tabela 5 apresenta a composição química em porcentagem de peso dos elementos presentes no material do substrato, obtida pela técnica de espectrometria de emissão óptica.

O material cumpre os requisitos conforme norma ASTM A 743 [23] que especifica o material CA-6NM. Os valores especificados de referência são também apresentados nesta tabela para fins de comparação.

Tabela 5: Valores especificados da composição química para o aço CA-6NM comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Referência
0,060 _{máx.}	1,00 _{máx.}	1,00 _{máx.}	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0	0,04 _{máx.}	0,03 _{máx.}	ASTM A 743 - CA-6NM
0,032	0,63	0,522	12,25	4,42	0,43	0,024	0,015	Amostra

A Figura 22 apresenta o aspecto das superfícies das amostras após polimento preparadas para a realização do tratamento de nitretação por plasma e posterior ensaio de cavitação. Pode-se verificar a ocorrência de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D, série grossa e tamanho variando entre 2 e 3 (Fig. 22a), bem como a presença de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D, série fina, de tamanho 1 (Figura 22b), de acordo com a classificação prevista na norma NBR 9208/1986, para o universo de amostras polidas, sem ataque químico. A presença de inclusões do tipo óxido na matéria-prima utilizada é esperada em função da técnica de fusão empregada na fabricação do material estudado.

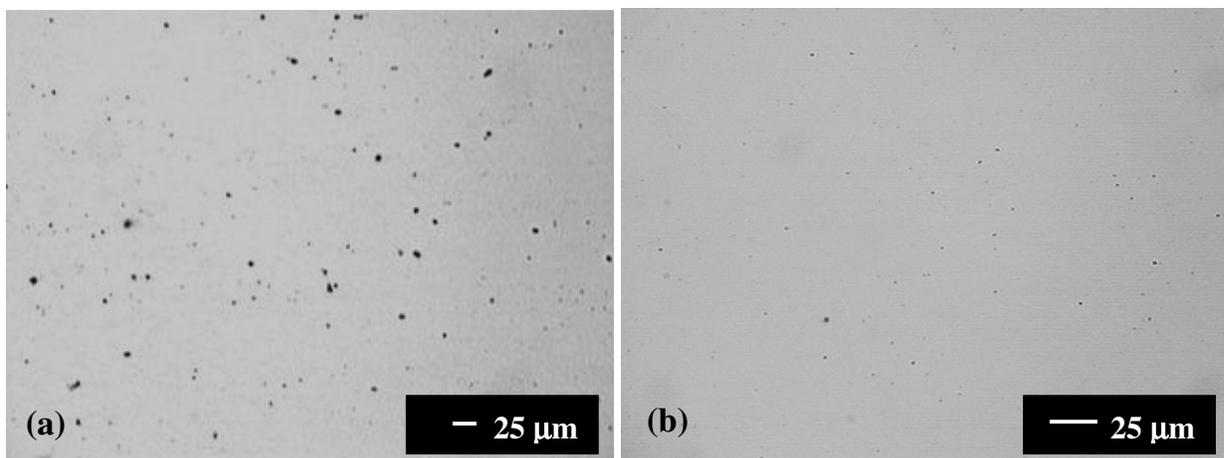


Figura 22: Ocorrência de inclusões junto às amostras preparadas por polimento para a realização do tratamento de nitretação por plasma: a) presença de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D série grossa e tamanho de 2 a 3; e b) presença de inclusões não metálicas de óxido globular do tipo D série fina e tamanho 1. Classificação conforme norma NBR 9208/1986. Amostra sem ataque, 100x.

A Figura 23 apresenta o resultado da análise metalográfica das amostras de aço inoxidável martensítico ASTM CA-6NM.

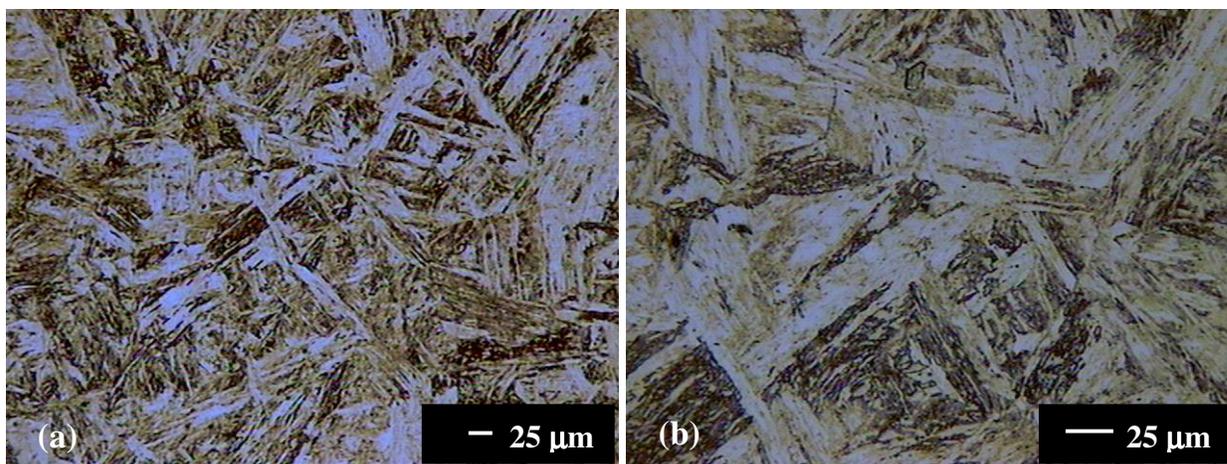


Figura 23: Metalografia da matéria-prima consistindo em aço inoxidável martensítico. Reagente: Vilella. Aumentos de: a) 100x e, b) 400x.

A microestrutura do material do substrato é característica de um material temperado-revenido, a qual é composta de uma matriz de martensita cúbica (α), típica de aços de baixo teor de carbono na condição revenido. A microestrutura está de acordo com a literatura para

o presente material CA-NM [75]. A determinação da dureza aparente das amostras deste aço resultou em um valor médio de 22 HRC (250 HV). A dureza obtida está de acordo com o esperado para aços inoxidáveis martensíticos desta categoria, na condição revenido para temperaturas usuais da ordem de 620 °C para períodos da ordem de 10 horas. Em termos de microdureza foram verificados valores médios da ordem de $280 \pm 5 \text{ HV}_1$.

A Figura 24 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras do aço ASTM CA-6NM na condição inicial, não-nitretado. Os resultados indicam a presença de duas fases:

- a) a fase Fe- α , apresentando estrutura cúbica de corpo centrado (segundo a ficha JCPDS 34-396) representativa da matriz martensítica no aço estudado; e
- b) a fase Fe- γ , apresentando estrutura cúbica de face centrada (segundo a ficha JCPDS 33-397), caracterizando-se a presença de austenita no aço estudado.

A estimativa é de que a fase minoritária, no caso a austenita, esteja presente em torno de 5%. Este resultado está de acordo com o esperado, pois apesar do aço apresentar estrutura martensítica, cabe destacar que esta fase, no presente aço, tende a ser cúbica e não tetragonal, em função do baixo teor de carbono do mesmo, o qual é de apenas 0,032% C em peso. Por sua vez, a presença de uma pequena quantidade de austenita, estimada em 5% pode ser devida à obtenção de austenita estável durante o revenimento, de acordo com [29].

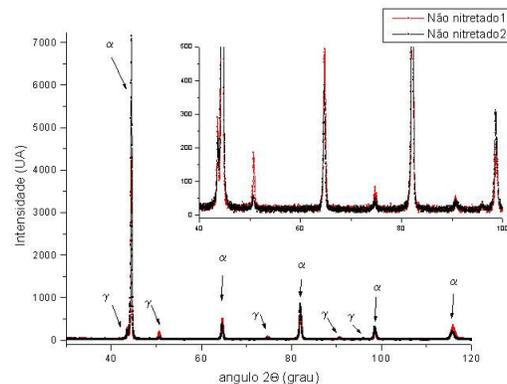


Figura 24: Difratogramas obtidos para as amostras do aço ASTM CA-6NM na condição inicial, não-nitretado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS

A Figura 25 apresenta o resultado comparativo da análise metalográfica das amostras nitretadas nas condições estudadas: (a) 20% N₂ + 80% H₂ - 2 horas; (b) 10% N₂ + 90% H₂ - 2 horas; (c) 5% N₂ + 95% H₂ - 2 horas e (d) 5% N₂ + 95% H₂ - 6 horas; para duas condições de ataque químico (índice 1: reagente Vilella; índice 2: reagente Nital).

É possível perceber que na análise com reagente Nital 2% só a camada nitretada foi revelada. Este fato está relacionado ao fato da região logo abaixo da camada nitretada (núcleo) apresentar o Cr dissolvido em solução sólida não sendo sensível a este reagente. Tal procedimento foi adotado visando facilitar a determinação da profundidade da nitretação possibilitando assim definir com melhor precisão a espessura da camada composta de nitretos. Fica evidenciado que na camada nitretada o Cr sai da solução sólida em função do mesmo reagir com o nitrogênio, precipitando-se na forma de nitretos de cromo. O empobrecimento de cromo na matriz de ferro é o responsável pelo ataque com Nital ter sido empregado com sucesso para revelação da camada nitretada.

A camada de difusão não pôde ser visualizada na análise metalográfica. De acordo com [34] para tempos de nitretação de 20 horas, AISI 420, temperatura de 500 °C verificou-se camada de difusão de 50 µm. Supõe-se que para tempos de nitretação de 2 e 6 horas, pode-se esperar camada de difusão da ordem de 5 e 10 µm, respectivamente.

A Tabela 6 apresenta as espessuras de camada composta medidas e os valores médios de microdureza superficiais, utilizando-se carga de 500 gramas, obtidos nas 4 condições de estudo. Como esperado, a condição de nitretação com maior porcentagem de nitrogênio na mistura gasosa, mais espessa a camada composta formada. Este fato é devido ao limite de solubilidade do nitrogênio na matriz, o qual foi ultrapassado e então ocorre a formação da camada composta.

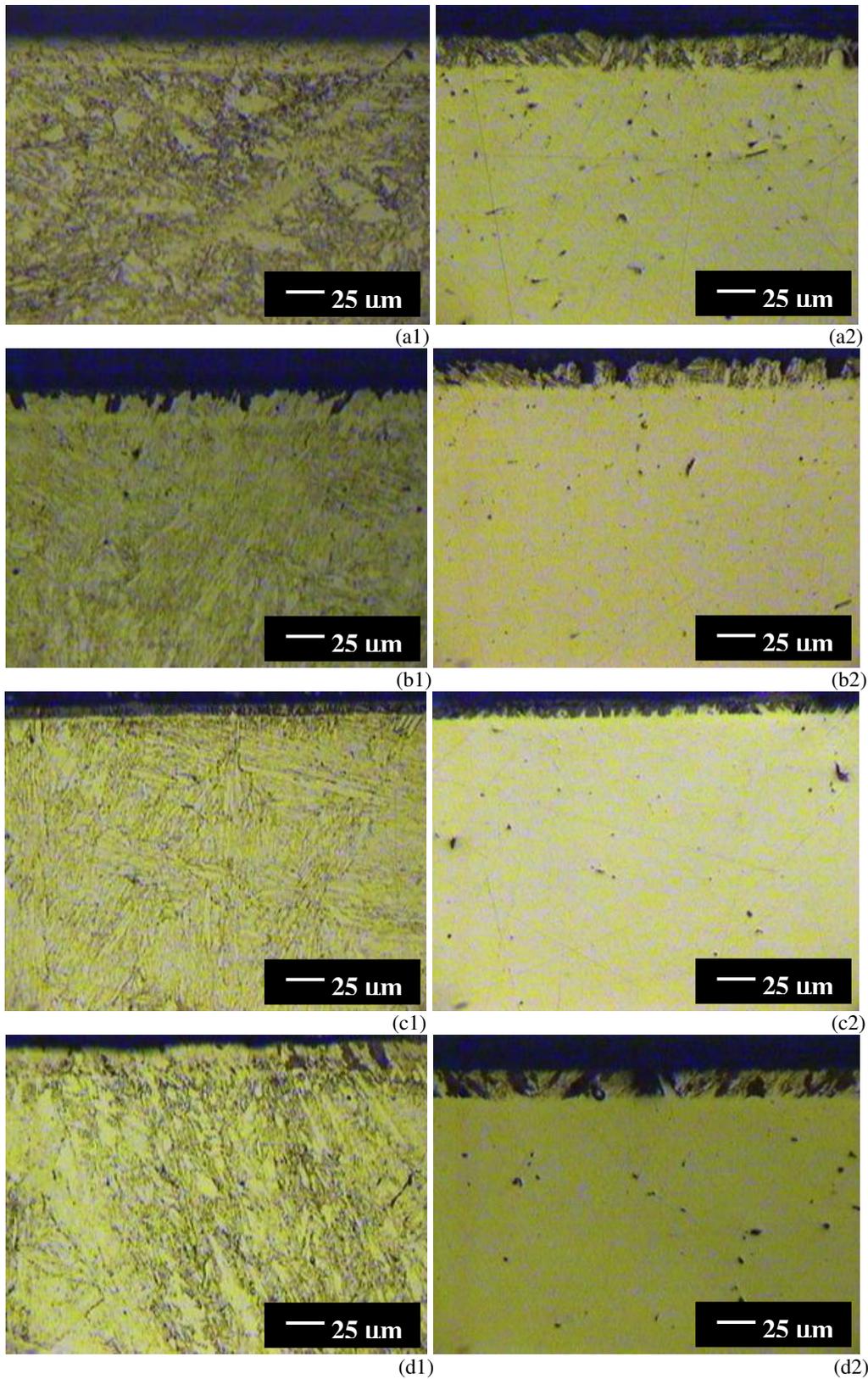


Figura 25: Análise metalográfica das amostras nitretadas: a) Mistura 20% N_2 + 80% H_2 por 2 horas; b) Mistura 10% N_2 + 90% H_2 por 2 horas; c) Mistura 5% N_2 + 95% H_2 por 2 horas; d) Mistura 5% N_2 + 95% H_2 por 6 horas. Todas em 400x, índice 1: reagente Vilella; índice 2: reagente Nital.

Tabela 6: Espessura de camada composta formada e medições de microdureza superficial nas diferentes condições de nitretação.

Condição de nitretação	Espessura de camada composta (μm)	Dureza Vickers ($\text{HV}_{0,5}$)
Não nitretado	-	250
20% N_2 - 2 horas	25	1240
10% N_2 - 2 horas	20	1172
5% N_2 - 2 horas	12,5	950
5% N_2 - 6 horas	25	1173

A Figura 26 apresenta os perfis de microdureza para as 4 condições estudadas, com medidas obtidas a partir da camada composta, iniciando-se na distância de 10 μm da superfície. Os resultados apresentados na Tabela 6 e Figura 26 indicam nitidamente que, quanto maior o teor de N_2 na mistura ou o tempo de nitretação para uma mesma condição de mistura, maior também a dureza da camada composta superficial, enriquecida de fases de nitretos.

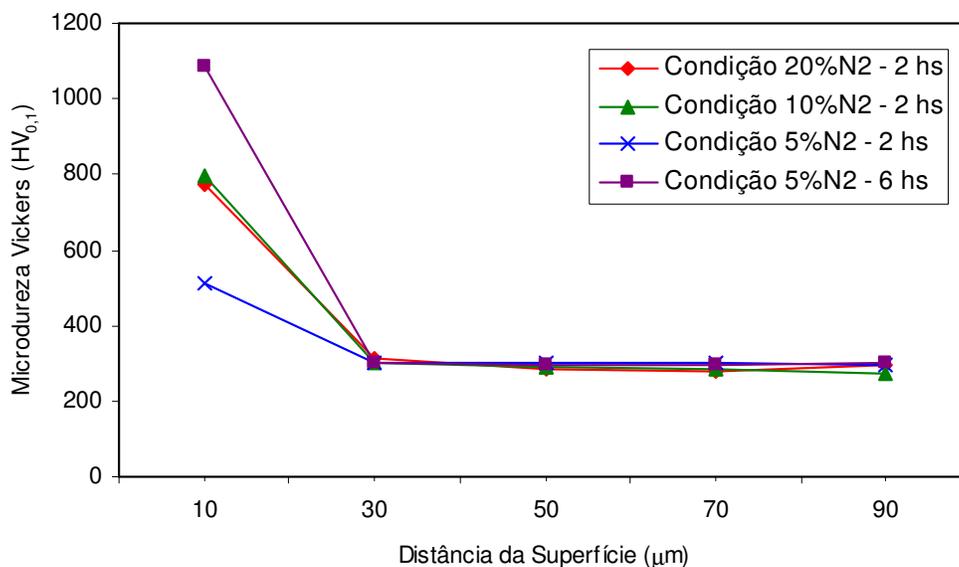


Figura 26: Perfil das medições de microdureza nas amostras nitretadas.

A Figura 27 apresenta os resultados da nano-indentação realizada na superfície de amostra sem nitretação.

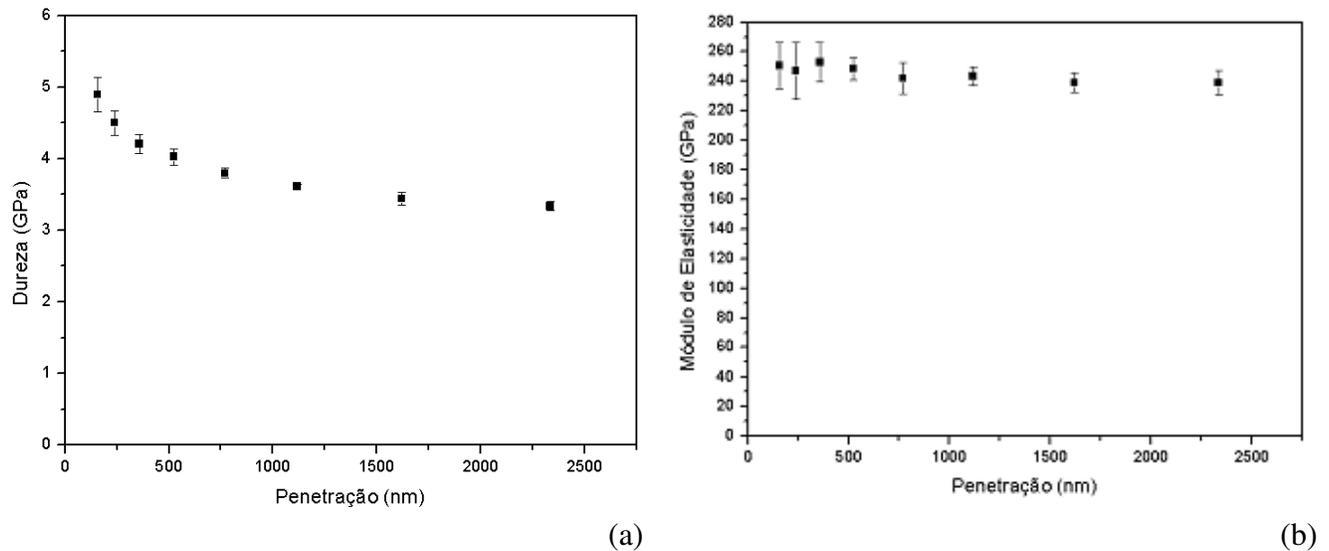


Figura 27: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra sem nitretação, (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.

A Figura 28 apresenta os resultados da nano-indentação realizada na superfície da amostra nitretada por 2 horas com 20% N_2 . É possível perceber que os valores obtidos, em média 13 GPa (aproximadamente 1300 HV), estão de acordo com os valores de obtidos nos ensaios de microdureza na superfície do material.

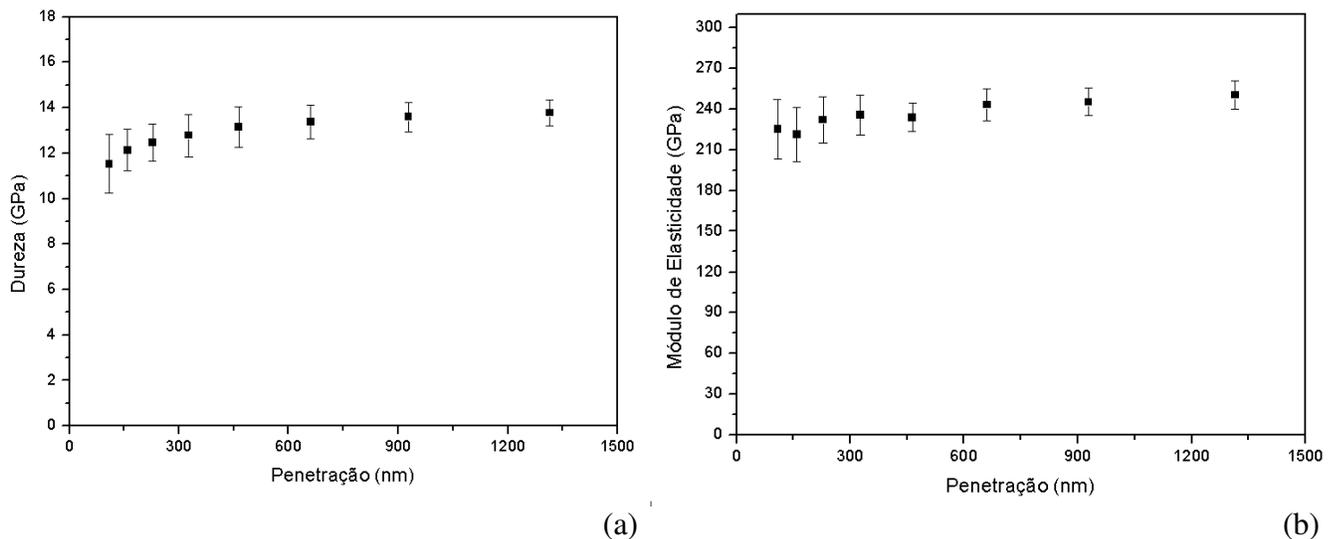


Figura 28: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 20% N_2 , (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.

A Figura 29 apresenta os resultados da nano-indentação realizada na superfície da amostra nitretada por 2 horas com 10% N₂. É possível perceber que os valores obtidos, em média 14 GPa (aproximadamente 1400 HV).

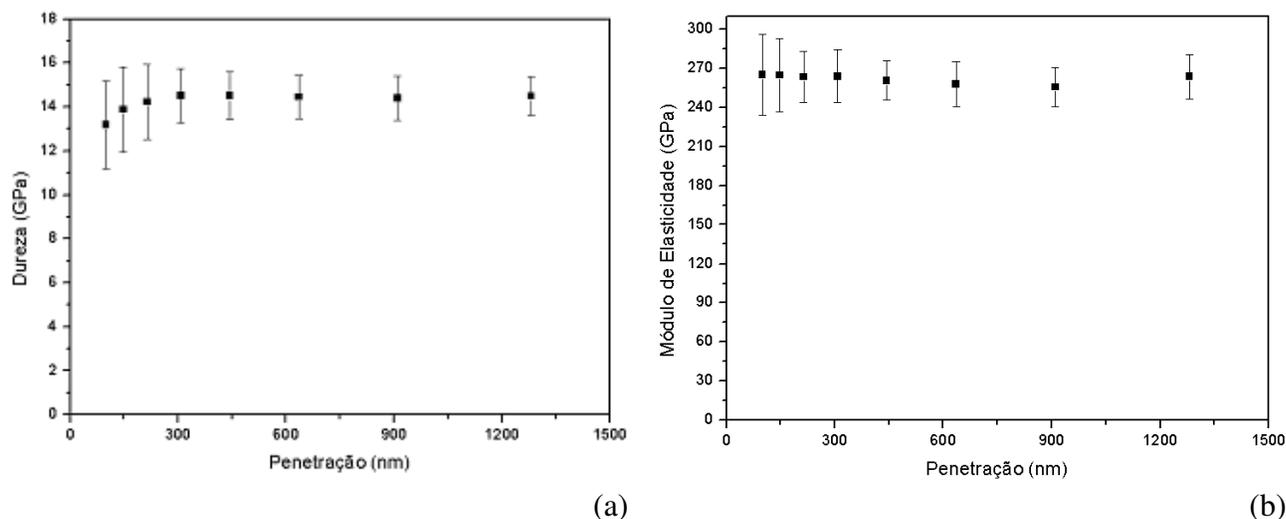


Figura 29: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 10% N₂, (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.

A Figura 30 apresenta os resultados da nano-indentação realizada na superfície da amostra nitretada por 2 horas com 5% N₂. É possível perceber que os valores obtidos, em média 12 GPa (aproximadamente 1250 HV), estão muito acima dos valores de obtidos nos ensaios de microdureza na superfície do material. Este fato pode ser relacionando a espessura da camada composta, sendo esta a menos espessa dentre as condições de nitretação 12,5 μm, assim a medição de dureza com carga de 100 gramas pode ter ultrapassado a camada composta, e no ensaio de nano-indentação este fato não ocorreu pois a medição é feita a uma profundidade de 1,5 μm (ver figura 30b).

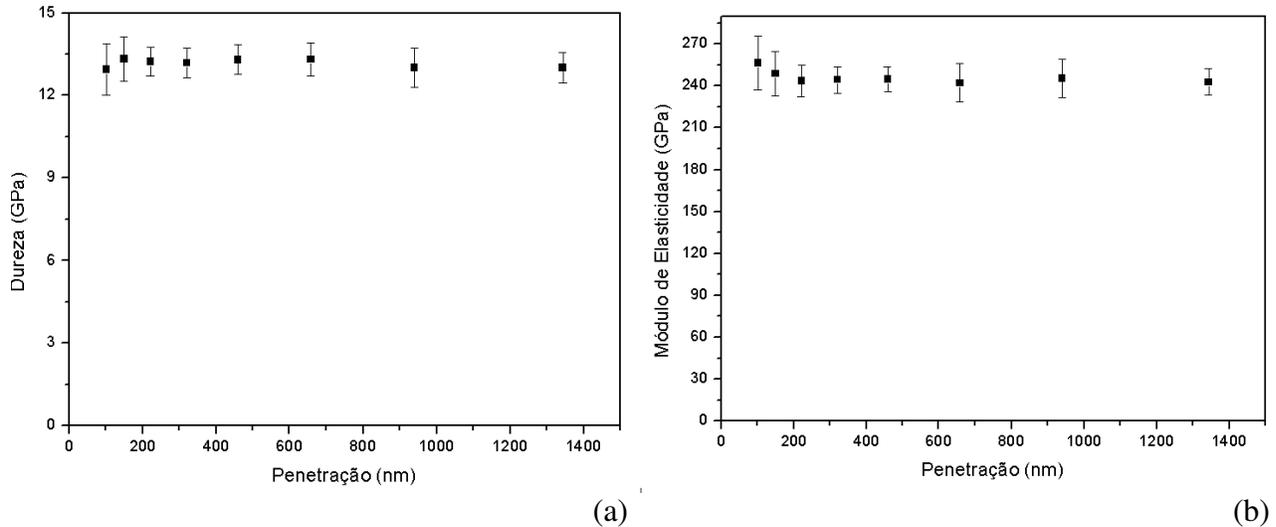


Figura 30: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 2 horas com 5% N_2 , (a) Curva de dureza x penetração; (b) Curva de módulo de elasticidade x penetração.

A Figura 31 apresenta os resultados da nano-indentação realizada na superfície da amostra nitretada por 6 horas com 5% N_2 . É possível perceber que os valores obtidos, aproximadamente 12 GPa (aproximadamente 1200 HV), estão de acordo com os valores de obtidos nos ensaios de microdureza na superfície do material.

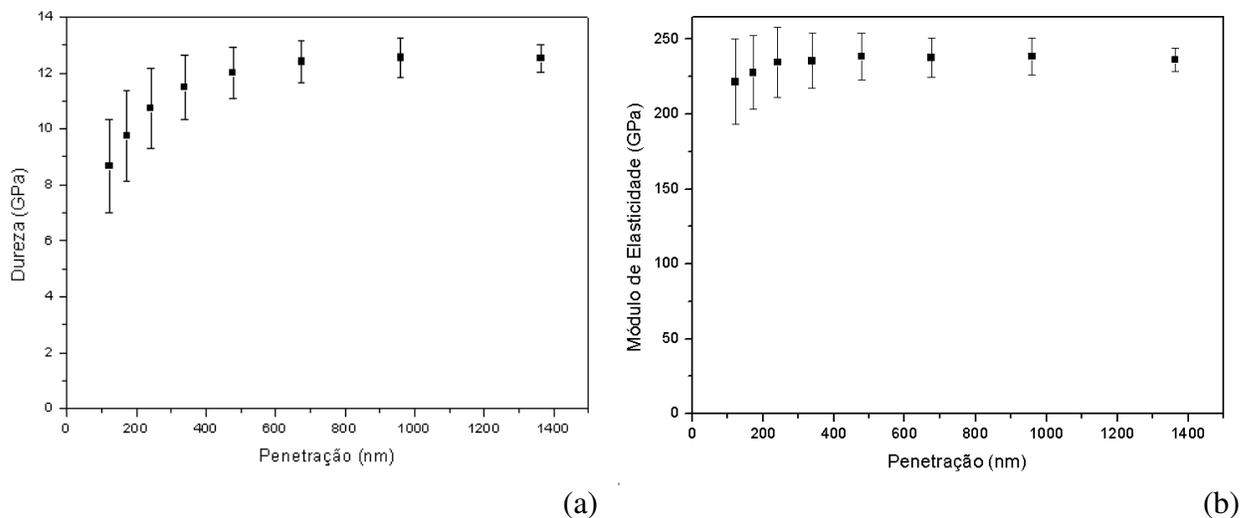


Figura 31: Resultados obtidos nos ensaios de nano-indentação na superfície de amostra nitretada por 6 horas com 5% N_2 , (a) Curva de dureza x penetração; (c) Curva de módulo de elasticidade x penetração.

Ainda, utilizando mesmo equipamento utilizado pelas medições de nanodureza foi possível verificar o perfil da rugosidade superficial das amostras em todas as condições de nitretação e ainda na condição sem nitretação. É possível observar grande diferença entre os perfis da condição sem nitretação (Fig 32) comparativamente aos perfis obtidos nas condições de nitretação (Fig.33, 34, 35 e 36).

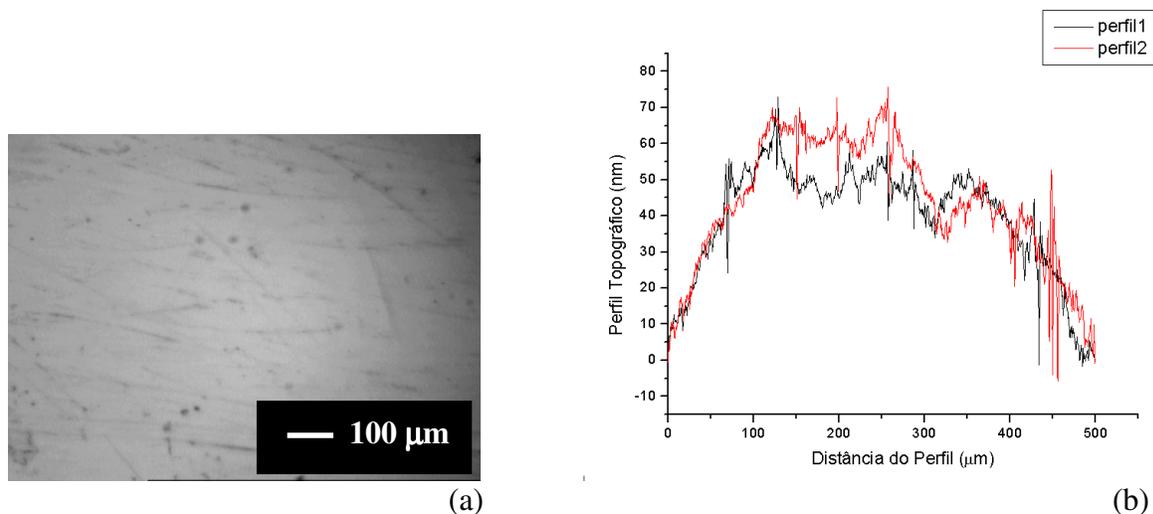


Figura 32: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra sem nitretação, em aumento de 100x. (b) Gráfico Perfil Topográfico x Distância do Perfil em amostra sem nitretação.

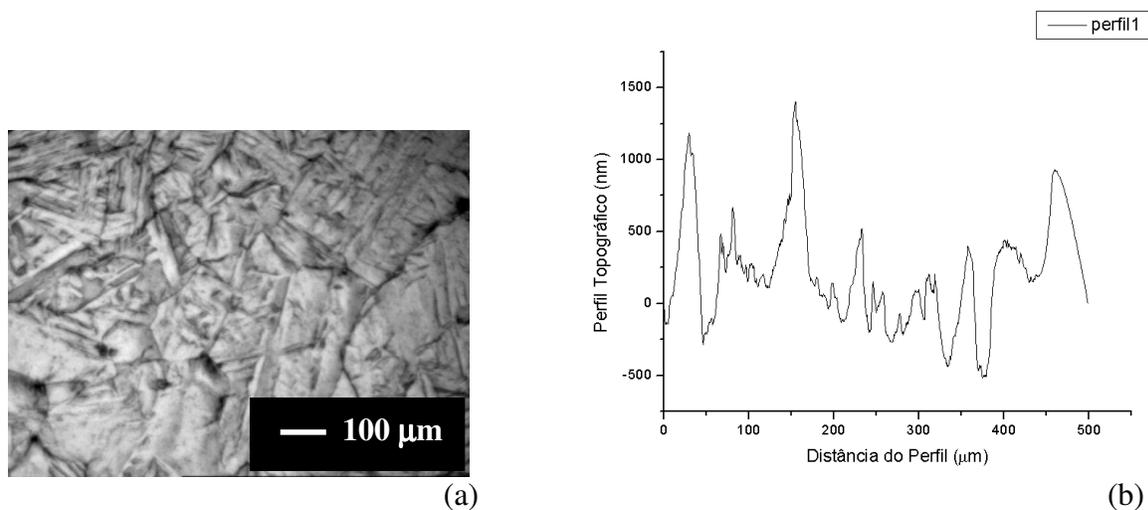


Figura 33: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 20% N_2 , em aumento de 100x. (b) Gráfico Perfil Topográfico x Distância do Perfil em amostra nitretada por 2 horas com 20% N_2 .

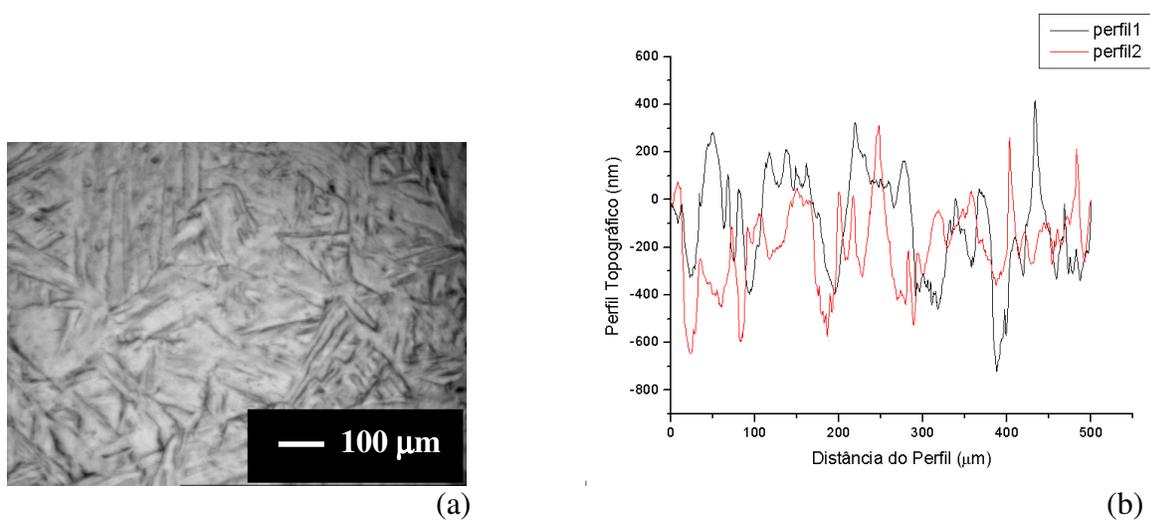


Figura 34: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 10% N_2 , em aumento de 100x. (b) Gráfico Perfil Topográfico x Distância do Perfil em amostra nitretada por 2 horas com 10% N_2 .

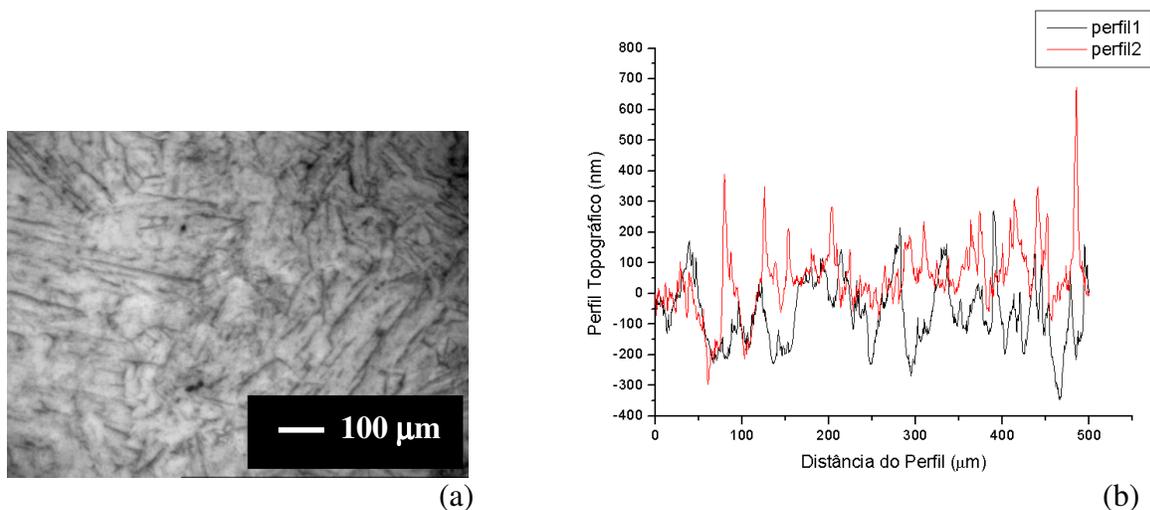


Figura 35: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 2 horas com 5% N_2 , em aumento de 100x. (b) Gráfico Perfil Topográfico x Distância do Perfil em amostra nitretada por 2 horas com 5% N_2 .

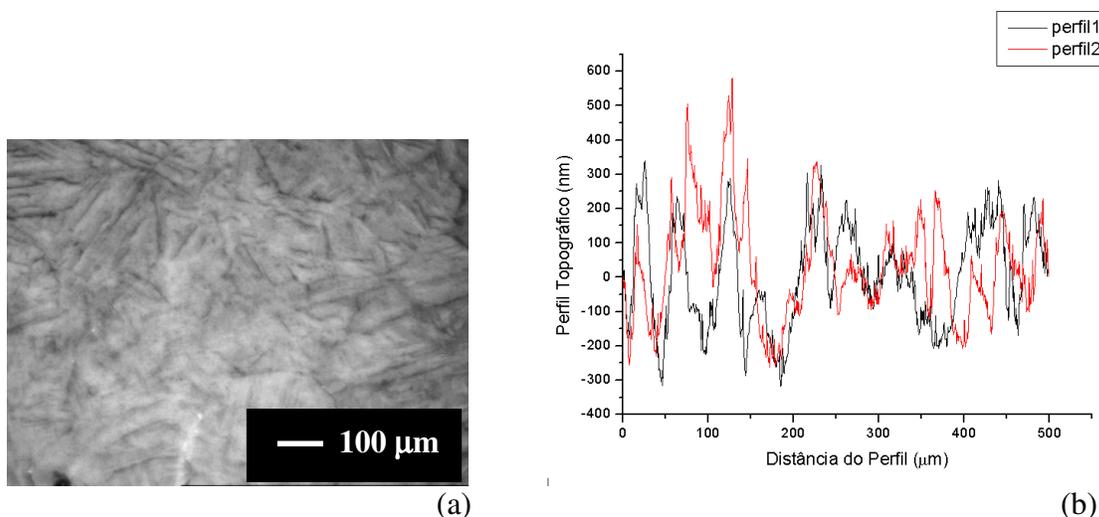


Figura 36: (a) Local de medição da rugosidade em superfície de amostra nitretada por 6 horas com 5% N₂, em aumento de 100x. (b) Gráfico Perfil Topográfico x Distância do Perfil em amostra nitretada por 6 horas com 5% N₂.

A Tabela 7 apresentada os valores calculados para a determinação da rugosidade R_z para cada condição. Os resultados estão de acordo com o fato de que, quanto maior o teor de N₂ no sistema, o qual é 12 vezes mais pesado que o H₂, maior é o efeito do sputtering verificado ao longo do tempo, resultando numa maior rugosidade do material tratado.

Tabela 7: Determinação da rugosidade R_{z médio} para cada condição de nitretação.

Condição de nitretação	R _{z médio}
20% N ₂ -2h	1,16
10% N ₂ -2h	0,666
5% N ₂ -2h	0,4745
5% N ₂ -6h	0,529
Não nitretado	0,035

A Figura 37 apresenta as fases identificadas pela difração de raios-x em todas as condições estudadas. Pode-se observar na condição não nitretado, ou seja, como substrato, a presença das fases α (FeCr) e γ (FeCrNi), típicas para este material, aço inoxidável martensítico. Para as condições de nitretação com 5% N₂ em 2 horas, 5% N₂ em 6 horas e

10%N₂ em 2 horas as fases presentes foram: α (FeCr) e CrN. Já para a condição 20% N₂ em 2 horas as fases presentes foram γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N e a fase α (FeCr) presente na liga. O fato de somente a condição de nitretação com 20%N₂ ter apresentado as fases γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N está correlacionado a maior oferta de nitrogênio na mistura gasosa.

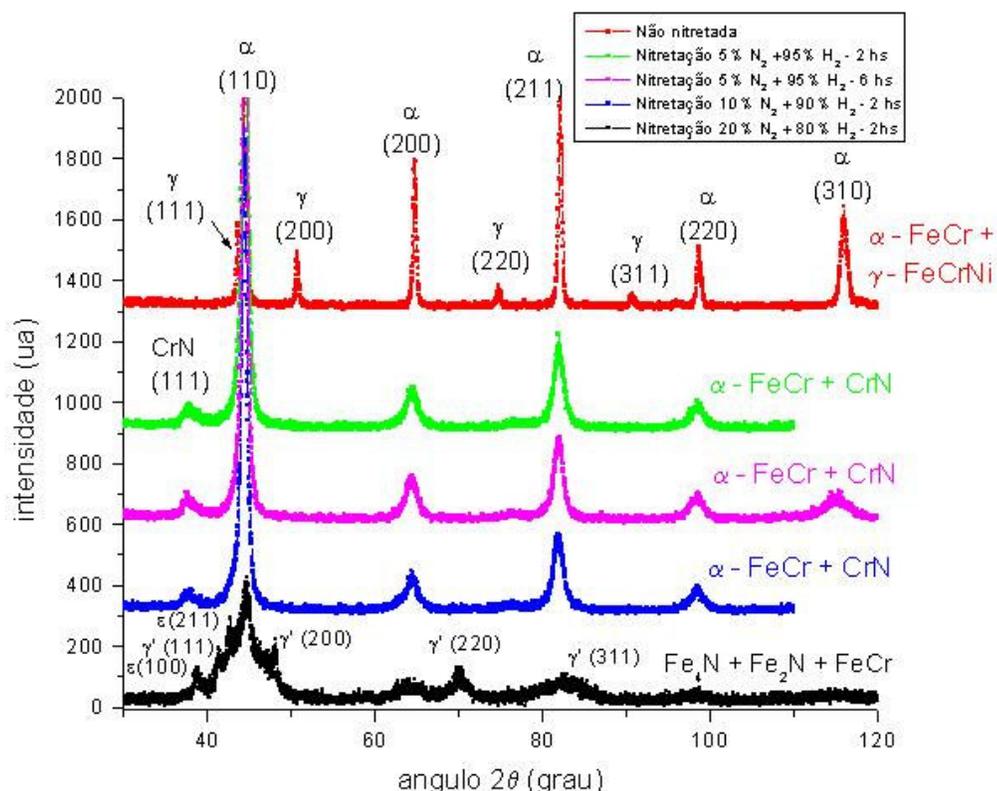


Figura 37: Difratoograma da superfície do material CA-6NM em todas as condições de nitretação e não nitretado.

A comparação dos aspectos para as condições de nitretação com 5% N₂ + 95% H₂ por 2 horas, 10% N₂ + 90% H₂ por 2 horas e 5% N₂ + 95% H₂ por 6 horas indicam que as fases independem da concentração de nitrogênio da mistura e do tempo de tratamento dessas três condições, as fases presentes são a fase α (FeCr) e CrN. Os resultados indicam ainda que o aumento do tempo de nitretação só exerce influência nas fases presentes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A Figura 38 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação obtidos nas diferentes condições estudadas. Pode-se observar que a condição com maior porcentagem de nitrogênio, 20% N₂ + 80% N₂, foi a que obteve pior resistência à cavitação, seguindo da condição de nitretação com 10% N₂ + 90% N₂, 5% N₂ + 95% N₂ por 6 horas e 5% N₂ + 95% N₂ por 2 horas. A melhor condição de nitretação com relação à resistência a cavitação foi a de 5% N₂ + 95% N₂ por 2 horas. Deve-se ter em mente que, quanto menor a porcentagem de nitrogênio na mistura gasosa, menor a probabilidade de formação das fases Fe₂₋₃N-ε e Fe₄N-γ', bem como, menor a possibilidade de formação de camada polifásica constituída das fases Fe₄N γ' e Fe₂₋₃N-ε. Por sua vez, a obtenção destas duas fases nitretos de ferro foram confirmadas para a nitretação com 20% N₂, de acordo com os resultados já apresentados. A formação de nitretos de cromo (CrN e Cr₂N) também deve ser considerada, visto que sua energia livre de Gibbs (ΔG) é menor que zero, ou seja, uma reação espontânea na temperatura utilizada na nitretação. A obtenção de uma camada composta constituída essencialmente pelas fases CrN e Fe-α dão forte indicativo de que estes nitretos estão presentes na forma de precipitados na matriz resultando numa camada nitretada de elevada dureza e resistência. Isto explica o melhor comportamento à cavitação verificado para as 3 condições com menores teores de N₂.

Por outro lado, o melhor resultado para 5% N₂ está relacionado também a menor espessura da camada composta resultando em camada superficial mais livre de tensões residuais, conforme será detalhado a frente.

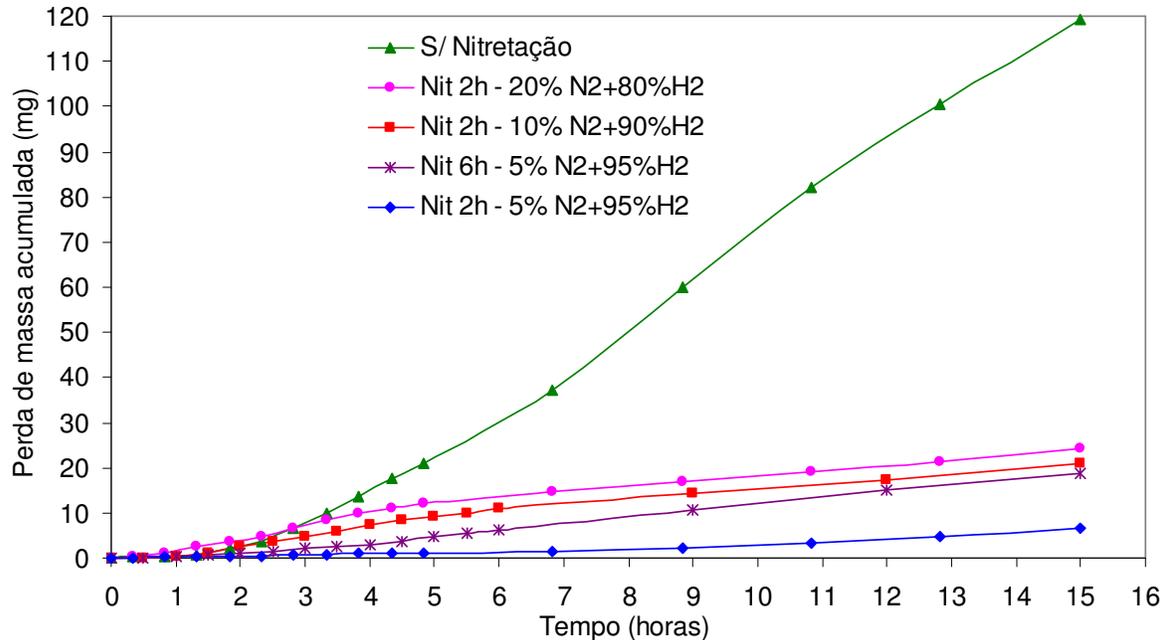


Figura 38: Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio para amostras de CA6-NM nitretadas para as diferentes misturas gasosas.

4.3.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MISTURA GASOSA DA NITRETAÇÃO NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO

Os resultados dos ensaios de cavitação para as amostras nitretadas nas diferentes misturas gasosas utilizadas com tempo de nitretação de 2 horas neste estudo são apresentados na Figura 39, para tempos de ensaios de 1, 3, 7 e 15 horas. Como esperado, verifica-se o aumento da perda de massa em função do tempo de ensaio de cavitação. Conforme já apresentado, a condição de nitretação com 5% N₂ foi a que apresentou maior resistência à cavitação, quando comparadas às demais condições. Os resultados indicam também um comportamento à cavitação fortemente influenciado pelo teor de nitrogênio da mistura gasosa utilizada na nitretação. Fica evidenciado que a resistência à cavitação é inversamente proporcional ao teor de nitrogênio do plasma, uma vez que perdas de massa menores são verificadas para misturas contendo menores teores de nitrogênio. Este

resultado está associado ao tipo de camada nitretada obtida em função do diferente tipo de mistura utilizada, o que está de acordo com a revisão bibliográfica. Para a mistura contendo 5% N_2 , ocorre a formação de nitretos de cromo na camada nitretada (segundo a Figura 37), verificando-se uma camada composta com menor espessura, no caso, 12,5 μm . Por sua vez, para a mistura de 10% N_2 , verifica-se uma camada nitretada de maior espessura (20 μm), devido a maior oferta de N_2 na matriz. Este mesmo comportamento foi verificado para a mistura contendo 20% N_2 , a qual apresentou uma camada nitretada da ordem de 25 μm , sendo esta polifásica, constituída predominantemente pelas fases Fe_4N , γ' , $Fe_{2-3}N$ - ϵ e CrN . Como sabido, as diferentes fases apresentam comportamento dilatométrico distinto e durante o resfriamento do material nitretado, concluído o tratamento, a camada composta tenderia a apresentar tensões residuais bastante elevadas, o que explicaria a menor resistência à cavitação verificada para ambos os casos, em decorrência da solicitação característica de impacto causada pela implosão das bolhas à frente da superfície nitretada, durante o ensaio. Tal fato, o da fragilidade extrema causada pela obtenção de uma camada composta polifásica, é bastante conhecido no setor metal-mecânico. Em função desta fragilidade, a mesma tende a ser indesejável na obtenção de superfícies resistentes ao desgaste, devido à mesma ser fortemente quebradiça, o que é facilmente comprovado quando do polimento de superfícies nitretadas, cujas tensões impostas pelo atrito do pano de polimento e abrasivos utilizados são suficientes para o arrancamento da mesma. Resta ainda discutir a diferença dos resultados obtidos para as misturas de 10 e 20% de N_2 . Provavelmente o pior resultado obtido para a mistura de maior teor está diretamente relacionado à existência de camada composta de nitretos de ferro, fato que não foi encontrado na condição de 10% de N_2 , verificada para este caso, o

que está de acordo com a maior oferta de nitrogênio na interface plasma-superfície, para este caso.

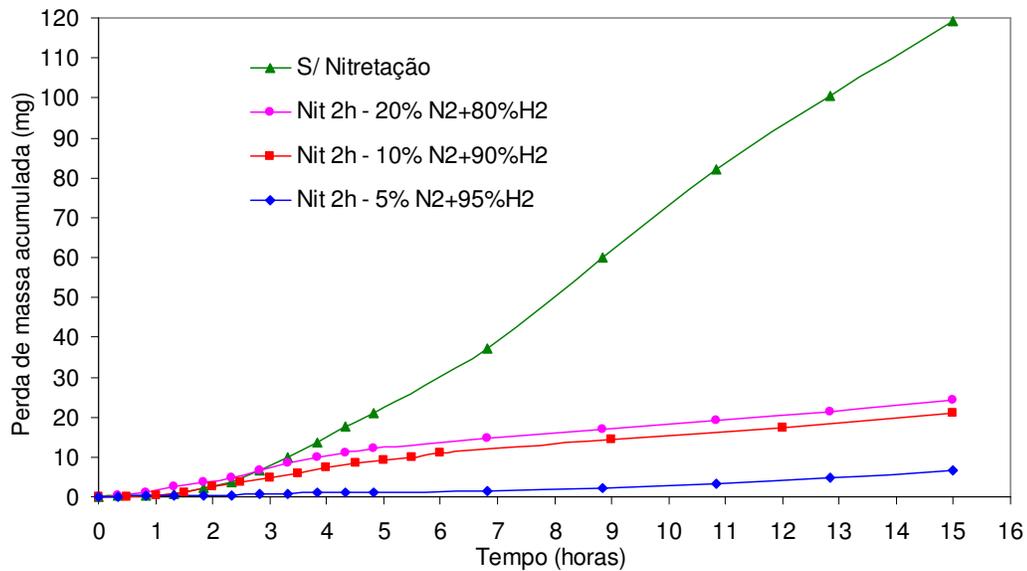


Figura 39: Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio para amostras de CA6-NM nitretadas para as diferentes misturas gasosas em tempos de 2 horas.

A Figura 40 apresenta os mesmos resultados observados na Figura 39, enfatizando a evolução da perda de massa para tempos pequenos de ensaio, da ordem de 9 horas, visando a determinação do tempo de incubação. Foi possível observar que o material na condição não-nitretado apresentou comportamento diferente das demais condições em termos do tempo de iniciação do processo de cavitação. A título de comparação, na Tabela 8 são apresentados os resultados dos cálculos dos tempos de incubação e respectivas taxas de erosão para todas as condições ensaiadas em cavitação. Verifica-se para a condição sem nitretação, um tempo de incubação da ordem de 2 horas com uma taxa de erosão de 7,4 mg/h. Para a melhor condição de nitretação, 5% N₂ - 2 horas, o tempo de incubação foi de 0,28 hora e taxa de erosão de 0,26 mg/h. Estes resultados estão de acordo com as características das superfícies dos materiais ensaiados, conforme será apresentado à frente (ver Figura 48), para superfícies cavitadas para tempos de 1 hora. No material como

recebido, ou seja, sem nitretação, característico de um material dúctil (ver Tabela 6), apesar do ensaio de cavitação indicar um maior tempo de incubação, comparativamente as condições nitretadas, o mesmo apresenta a maior taxa de erosão. Deve-se enfatizar que o maior tempo de incubação provavelmente está relacionado ao fato da capacidade dos materiais dúcteis em absorver os impactos, apresentando o estágio prévio de deformação plástica, antes do início da remoção do material (ruptura), de acordo com a Figura 12.

Nos materiais nitretados, devido a elevada dureza das respectivas superfícies (ver Tabela 6), as mesmas apresentam características de material frágil, não apresentando a elevada capacidade de deformação plástica característica dos materiais dúcteis. Nos ensaios de cavitação, este fato é evidenciado pelos menores tempos de incubação, inferiores a 1 hora. Apesar disso, os materiais nitretados apresentam as menores taxas de erosão (Tabela 8), o que está relacionado a maior dureza das superfícies ensaiadas (Tabela 6).

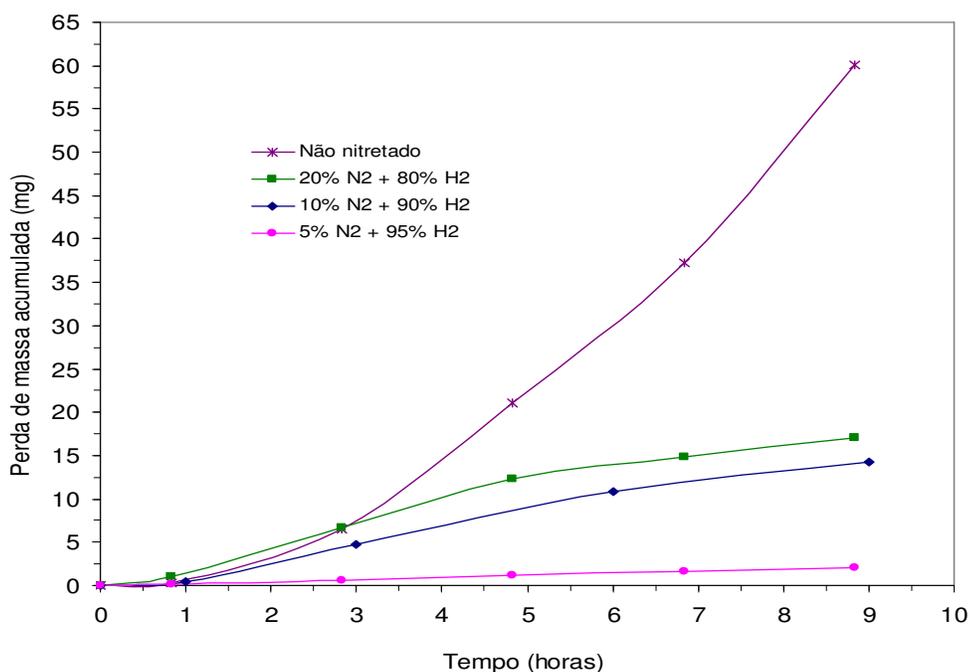


Figura 40: Gráfico da perda de massa x tempo nas amostras de CA6-NM nas diversas condições.

Tabela 8: Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Tempo de incubação (Ti) (hora)	Taxa de erosão (TE) (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
2 horas 20% N ₂ + 80% H ₂	$Y = 2,98x - 2,44$	0,82	2,98
2 horas 10% N ₂ + 90% H ₂	$y = 2,13x - 1,55$	0,73	2,13
2 horas 5% N ₂ + 95% H ₂	$y = 0,26x - 0,075$	0,28	0,26

4.3.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE NITRETAÇÃO PARA A MISTURA 5% N₂ + 95% H₂ NO ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A Figura 41 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação em função do tempo de nitretação para a mistura de 5% N₂. É possível observar que a condição ideal, dentre as condições analisadas, é a de nitretação com 5% de N₂ por 2 horas, mesmo quando comparado à condição de nitretação com mesma razão de gases por 6 horas. Este resultado pode ser explicado pela espessura de camada formada, a qual, conforme já apresentado, para a condição de nitretação de 5% N₂ por 2 horas foi de 12,5 µm, e para a condição de nitretação de 5% N₂ por 6 horas de 25 µm. Como sabido camada mais espessas tendem a apresentar tensões residuais mais elevadas. Sendo a nitretação um processo metalúrgico tipicamente difusivo, a saturação da superfície por nitrogênio é esperada para um tempo mais longo de tratamento, o que fundamentaria a obtenção de uma camada composta mais espessa para longos tempos. Os resultados de difração de raios-x não indicaram diferenças significativas nas fases presentes, portanto não se pode relacionar este resultado às fases presentes na camada nitretada.

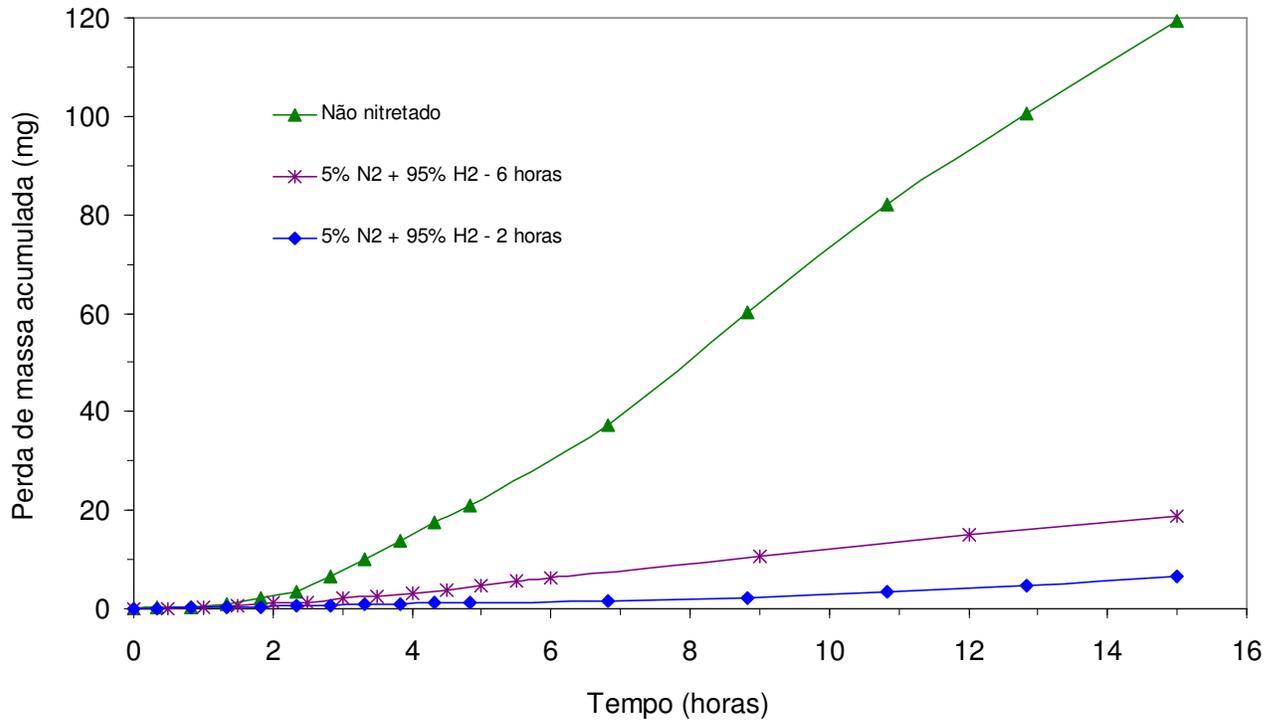


Figura 41: Ensaio de cavitação em função do tempo de nitretação para a mistura de 5% N₂.

A Figura 42 apresenta os mesmos resultados observados na Figura 41, enfatizando a evolução da perda de massa para tempos pequenos de ensaio, da ordem de 9 horas, visando a determinação do tempo de incubação. Foi possível observar que o material na condição nitretado por 6 horas não apresentou melhoria na resistência à cavitação com relação à mesma condição de nitretação para 2 horas de tratamento.

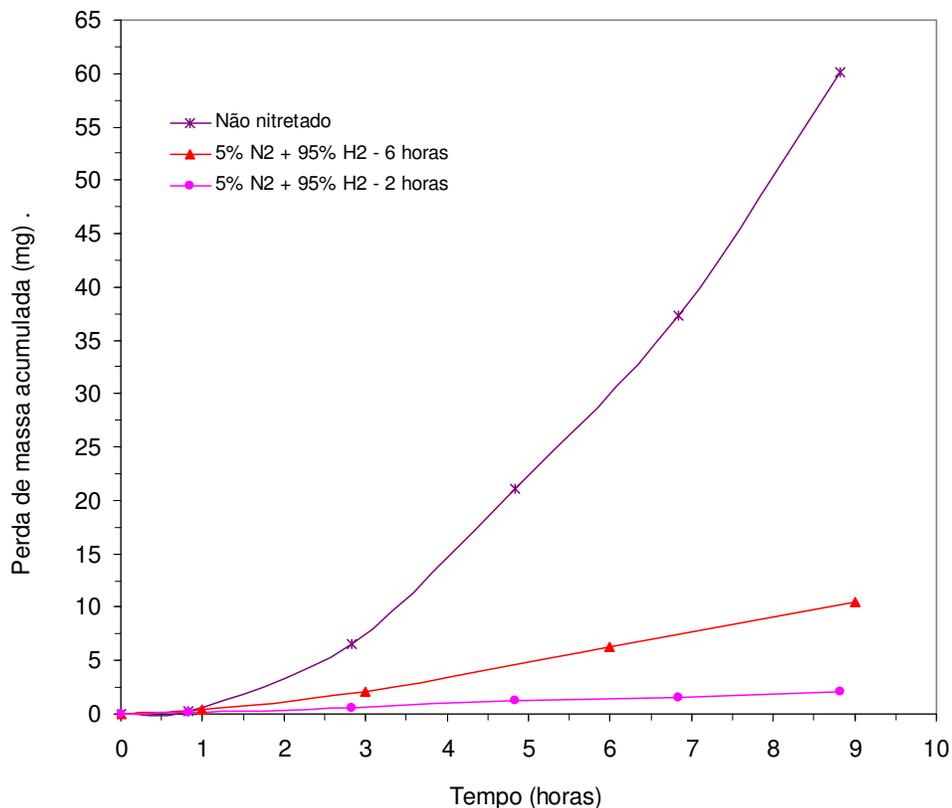


Figura 42: Evolução da perda de massa para tempos pequenos de ensaio, visando à determinação do tempo de incubação, para as amostras nitretadas para tempos de 2 e 6 horas.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos cálculos dos tempos de incubação e as respectivas taxas de erosão para as condições não-nitretado e amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N₂ para tempos de 2 e 6 horas. Verifica-se para ambas as condições de nitretação, tempos de incubação inferiores a 1 hora. Porém, a taxa de erosão para a condição com 6 horas de nitretação foi de 1,13 mg/h, cerca de 4 vezes maior que o verificado para a condição de 2 horas de nitretação.

Tabela 9: Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições de nitretação com 5% N₂.

Condição de nitretação	Equação da reta	Tempo de incubação (Ti) (hora)	Taxa de erosão (TE) (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
2 horas 5% N ₂ + 95% H ₂	$y = 0,26x - 0,075$	0,28	0,26
6 horas 5% N ₂ + 95% H ₂	$y = 1,13x - 1,04$	0,92	1,13

4.3.3 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA TRANSFORMAÇÃO DAS FASES NA REGIÃO CAVITADA

A análise das amostras por difração de raios-x foi realizada no sentido de determinar as fases presentes junto às superfícies nitretadas, nas diferentes condições estudadas, bem como procurar determinar se alguma transformação de fase pode ter sido verificada quando da realização do ensaio de cavitação na região cavitada. Foi realizado um estudo comparativo dos difratogramas obtidos nas regiões cavitadas e não-cavitadas para cada condição estudada.

4.3.3.1 ESTUDO COMPARATIVO DAS REGIÕES NITRETADAS E CAVITADAS

i. Condição não nitretado

A Figura 43 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada para a amostra de aço ASTM CA-6NM não nitretado. Na região não cavitada temos duas fases presentes, a fase α e a fase γ , porém em menor quantidade, estimada em 5%. A análise da região cavitada por 7 horas apresentou apenas uma fase presente que é a alfa, a fase minoritária gama desapareceu. O mesmo aconteceu para a região com 15 horas de cavitação.

Os resultados indicam claramente que a fase minoritária austenita (γ) desapareceu durante a realização do ensaio de cavitação. Este resultado provavelmente está associado a uma possível transformação induzida por deformação plástica da austenita em martensita, em decorrência do processo de cavitação.

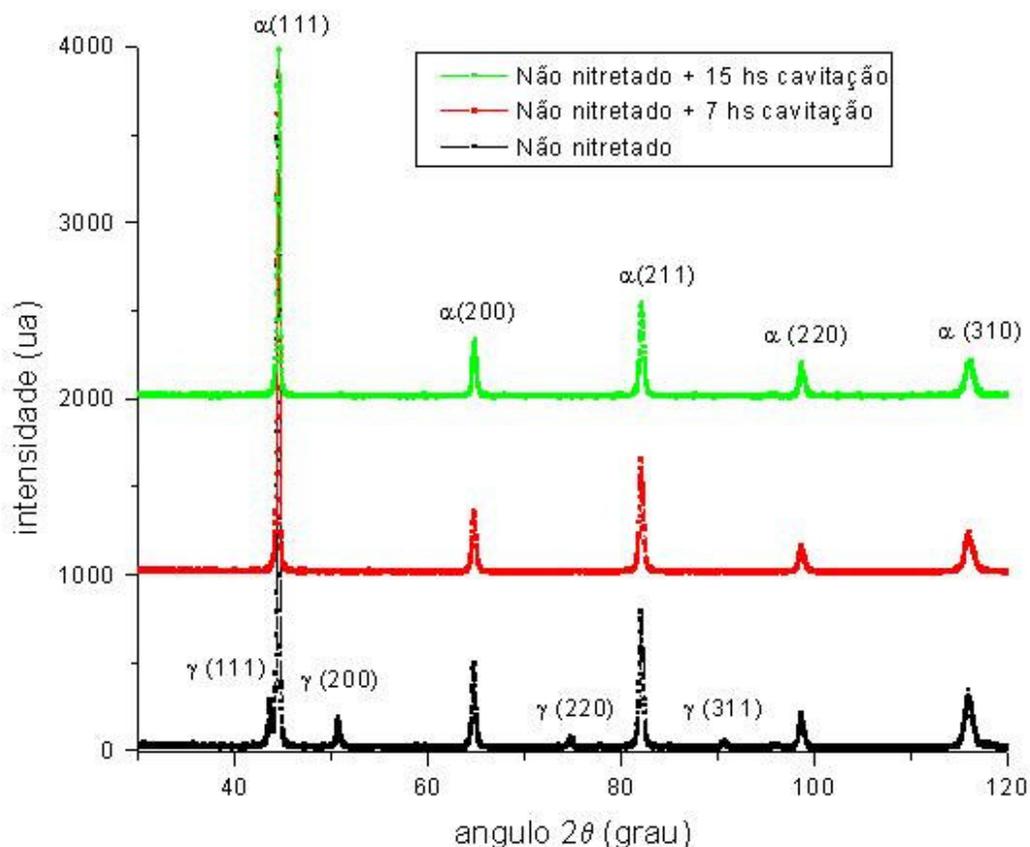


Figura 43: Difratoograma da superfície do material CA-6NM não nitretado comparativamente a superfície cavitada por 7 e 15 horas.

ii. Condição de nitretação 5% N₂ + 95% H₂ por 2 horas

A Figura 44 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 5% N₂ + 95% H₂ por 2 horas. Na região não cavitada, o difratograma mostra a presença das fases α e presença de pequena quantidade da fase de CrN, e portanto uma fase CFC. As fases Fe₂₋₃N- ϵ e Fe₄N- γ' não estão presentes nesta amostra. A formação de somente nitretos de cromo (CrN) confirma a expectativa de formação de precipitados, com relação ao baixo teor de nitrogênio presente na nitretação e ao tempo de nitretação e, ainda, o fato dos precipitados de cromo serem os primeiros a se formar devido ao $\Delta G < 0$.

Apresentemente, na região cavitada por 15 horas, não houve mudança no perfil de difração. A fase Fe- α continua predominante. Uma pequena quantidade de CrN, estima-se que seja inferior a 5%, confirma a excelente resistência à cavitação, entre as condições estudadas, provavelmente devido aos precipitados de CrN presentes na camada composta.

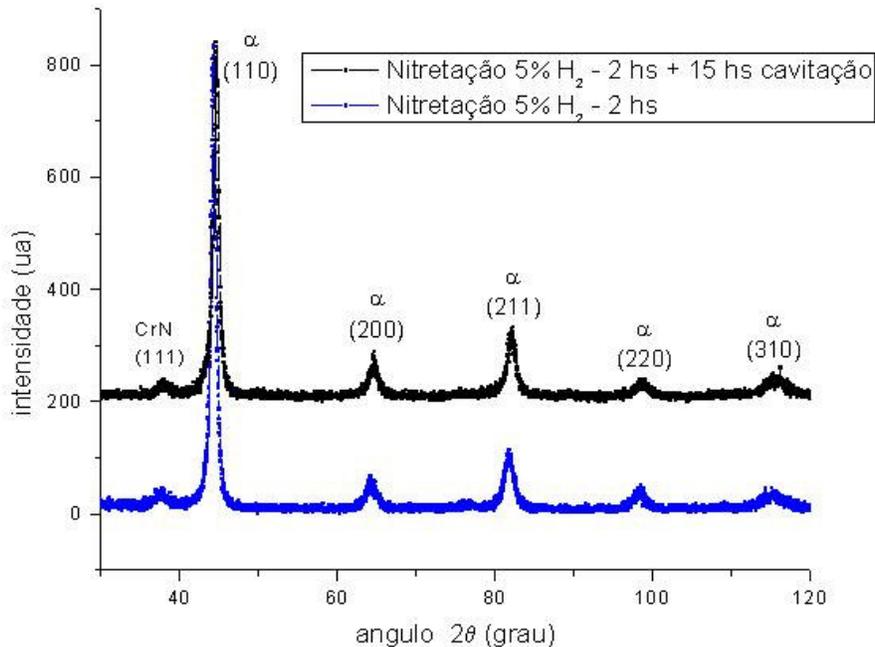


Figura 44: Difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada por 15 horas para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 5% N_2 + 95% H_2 por 2 horas.

iii. Condição de nitretação 10% N_2 + 90% H_2 por 2 horas

A Figura 45 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 10% N_2 + 90% H_2 por 2 horas. A região não cavitada apresentou basicamente as mesmas fases que a condição 5% N_2 por 2 horas de nitretação, isto é a fase da liga mais o CrN.

A região cavitada por 15 horas de ensaio apresenta a base (alfa) e, a fase CrN não está mais presente. A fase gama se apresenta em quantidade ligeiramente superior do que

na nitretação com 5% N₂ + 95% H₂ por 6 horas, ficando mais nítidos os picos que definem esta fase.

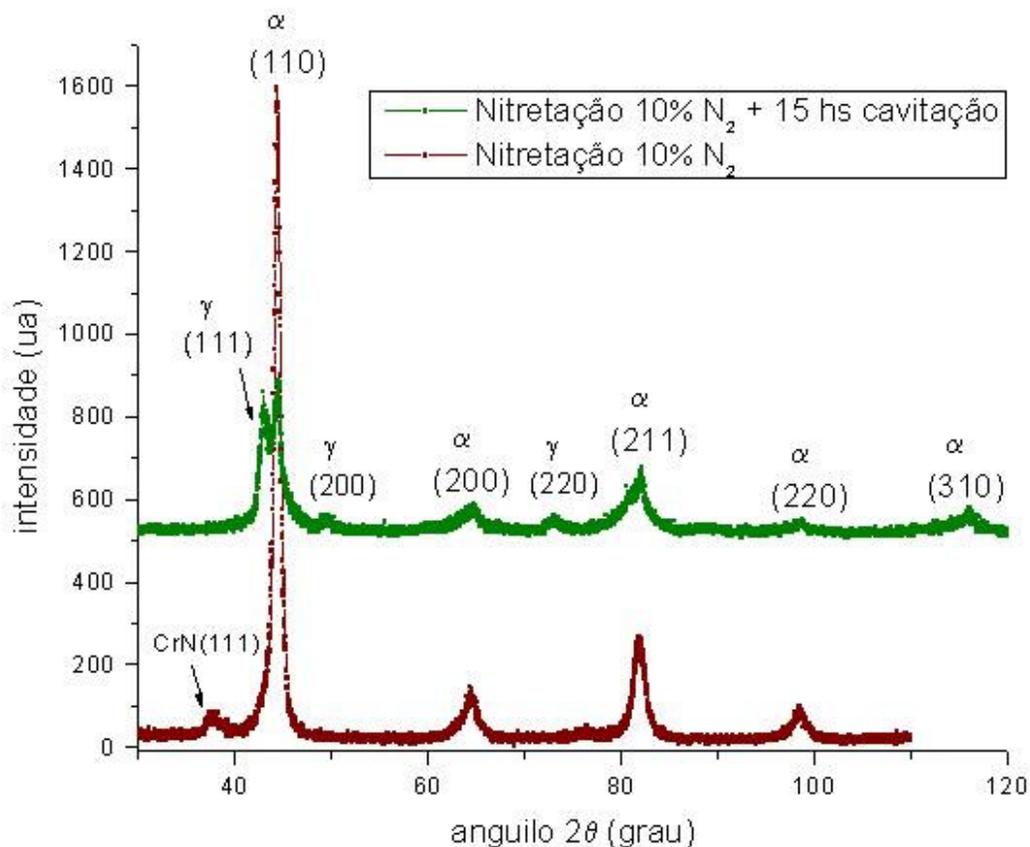


Figura 45: Difratoograma da superfície do material CA-6NM nitretado por 2 horas com 10% N₂ + 90% H₂ e cavitada por 15 horas.

iv. Condição de nitretação 5% N₂ + 95% H₂ por 6 horas

A Figura 46 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 5% N₂ + 95% H₂ por 6 horas. A região nitretada apresenta matriz Fe- α e fase CrN. Não foi possível identificar nenhuma fase Fe_{2,3}N- ϵ e Fe₄N- γ' .

Após a cavitação, fica nítida a presença da fase austenita (Fe- γ), a qual está presente no núcleo do material.

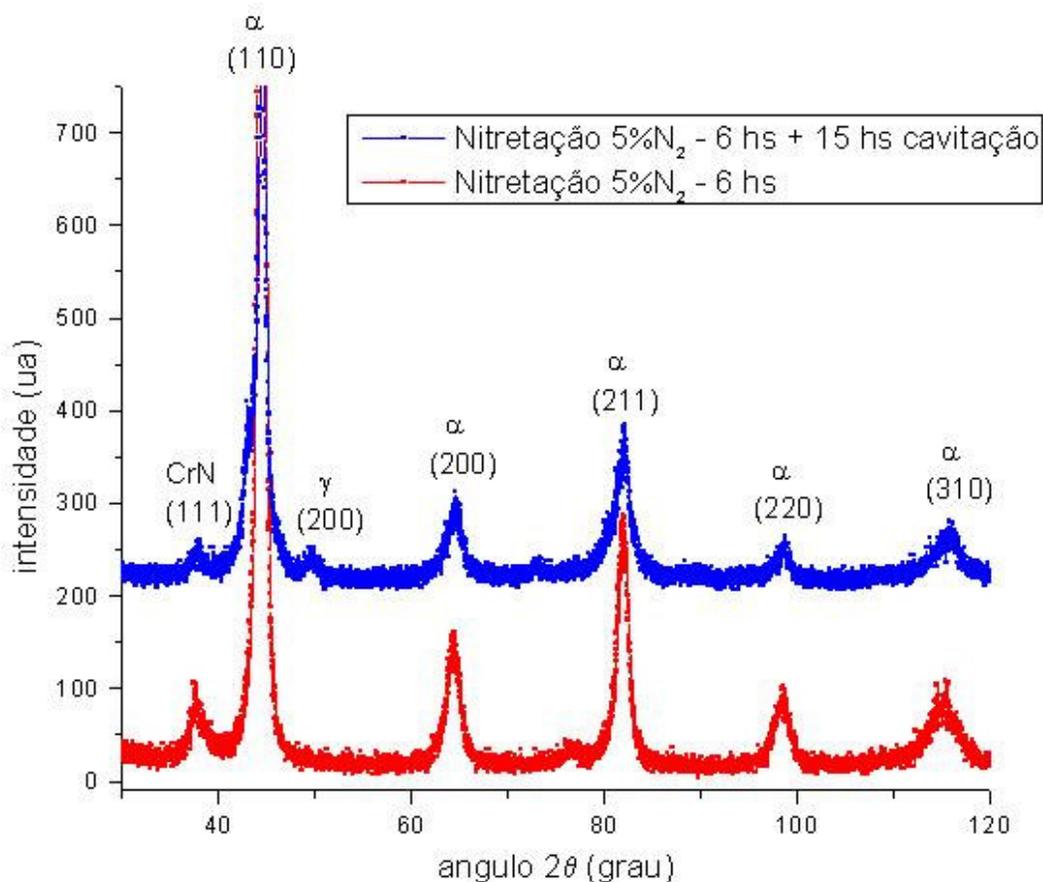


Figura 46: Difratoograma da superfície do material CA-6NM nitretado com 5% N_2 + 95% H_2 por 6 horas comparativamente a superfície nitretado e cavitada por 15 horas.

v. Condição de nitretação 20% N_2 + 80% H_2 por 2 horas

A Figura 47 apresenta os difratogramas obtidos a partir da análise realizada fora e dentro da região cavitada para a amostra de aço ASTM CA-6NM nitretado com 20% N_2 + 80% H_2 por 2 horas.

Na região nitretada as fases presentes são $Fe_{2-3}N-\epsilon$ e $Fe_4N-\gamma'$, como esperado para maiores frações de nitrogênio na mistura gasosa. Essas fases formam uma camada polifásica, como já visto, quebradiça, que possui elevada dureza, porém com pouca capacidade de absorção de energia, devido à variação de pressão local no ensaio de

cavitação. Esta condição de nitretação foi a que apresentou pior resistência à cavitação. A fase CrN não foi confirmada para a estatística utilizada, porém ela pode estar presente e identificada, se for utilizada uma melhor estatística de medição.

Na região cavitada foi possível perceber a nítida diminuição das fases presentes, devido ao trincamento e posterior lascamento desta camada polifásica presente.

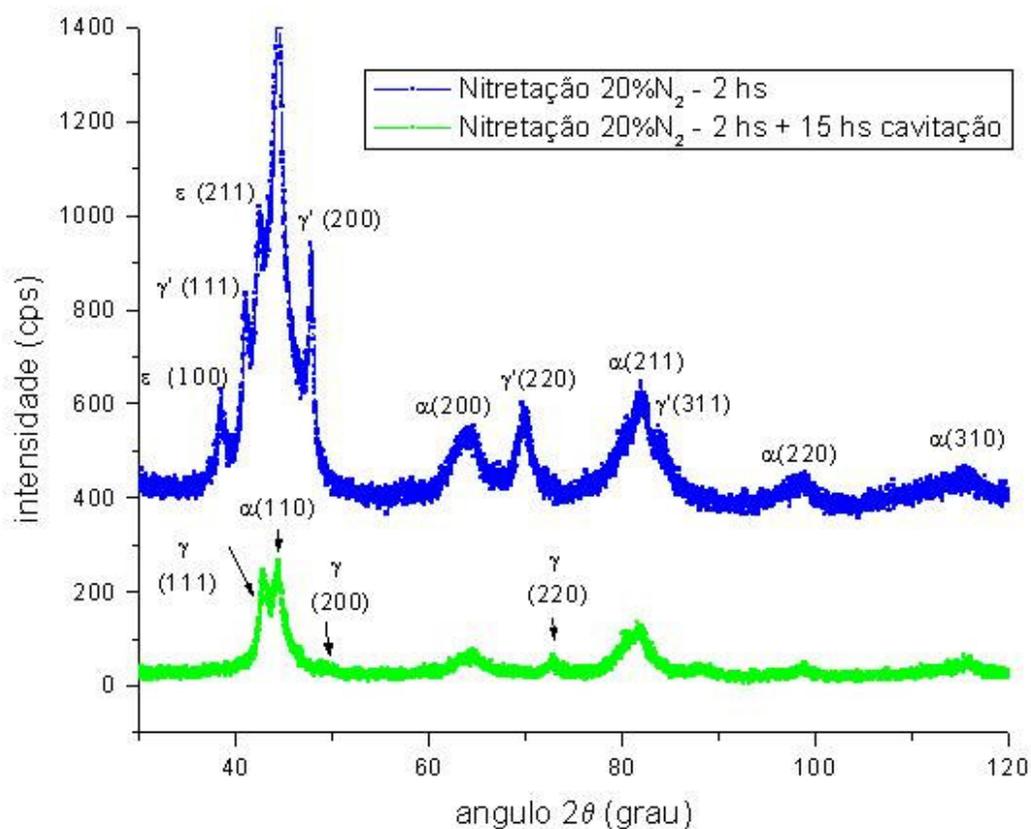


Figura 47: Difratograma da superfície do material CA-6NM nitretado com 20% N_2 + 80% H_2 por 2 horas comparativamente a superfície nitretado e cavitada por 15 horas.

4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA REGIÃO CAVITADA

As Figuras 48 a 51 apresentam as superfícies cavitadas nos tempos de 1, 3, 7 e 15 horas, respectivamente, nas condições como-recebido e em duas diferentes condições de nitretação; nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ e nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂, em aumentos de 100x e 1000x.

A Figura 48 apresenta as superfícies cavitadas no tempo de 1 hora de ensaio nas condições como-recebido e nas duas diferentes condições de nitretação; nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ e nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ em aumentos de 100x e 1000x. Na condição como recebido, é possível observar a presença da microestrutura martensítica, não sendo iniciado o processo de remoção de material, estando ainda no período de incubação. Já na condição de nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ percebe-se que o processo de remoção foi iniciado, porém em áreas microscópicas, e na condição de nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ o processo de remoção de material também foi microscópico, porém em mais regiões quando comparado a condição de nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂. Estes resultados indicam que o período de incubação foi superado, indicando que as amostras adentraram no período de acumulação, confirmando os resultados da Tabela 8, os quais indicam tempos de incubação inferiores a 1 hora para todas as condições nitretadas. Observa-se que em todas as condições o processo de remoção de material se inicia nos contornos de cristais da martensita presentes no material.

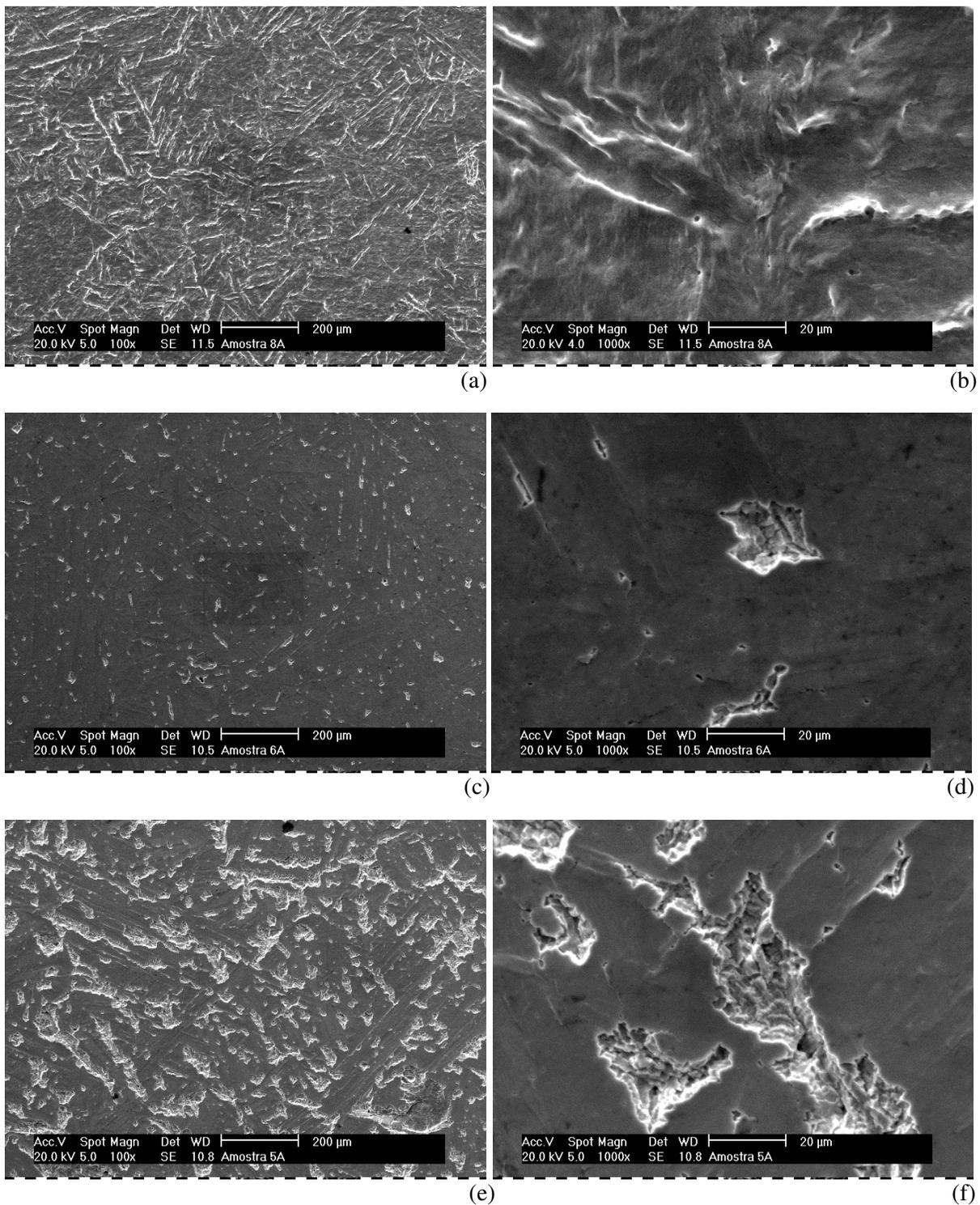


Figura 48: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 1 hora: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.

A Figura 49 apresenta as superfícies cavitadas no tempo de 3 horas de ensaio nas condições como-recebido e nas duas diferentes condições de nitretação; nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ e nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ em aumentos de 100x e 1000x. Na condição como recebido, não é mais possível observar de forma nítida as agulhas de martensita, tendo sido iniciado o processo de remoção de material, já no período de acumulação, com evidente aceleração do processo de remoção de material. Comparando-se as condições nitretadas verifica-se uma aceleração do processo de remoção de material (período de acumulação), para a condição de nitretação de 20% N₂. Este fato é relacionando à maior taxa de erosão quando comparado à condição de nitretação por 5% N₂ + 95% H₂.

A Figura 50 apresenta as superfícies cavitadas no tempo de 7 horas de ensaio nas condições como-recebido e nas duas diferentes condições de nitretação; 2 horas 5% N₂ + 95% H₂, 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ em aumentos de 100x e 1000x. Na condição como recebido, é possível observar uma morfologia diferente da superfície. Este fato pode estar relacionado à transformação de fase induzida por deformação. Já na condição de nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ percebe-se que o período de incubação foi ultrapassado, porém há regiões onde a camada de nitretação pode ser vista. Na condição de nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ ocorreu uma aceleração das avarias, e é possível observar, em aumento de 1000X, a presença das maclas de deformação, também correlacionadas a esforços cíclicos e repetitivos, na qual é associado às estrias devido ao esforço localizado de fadiga.

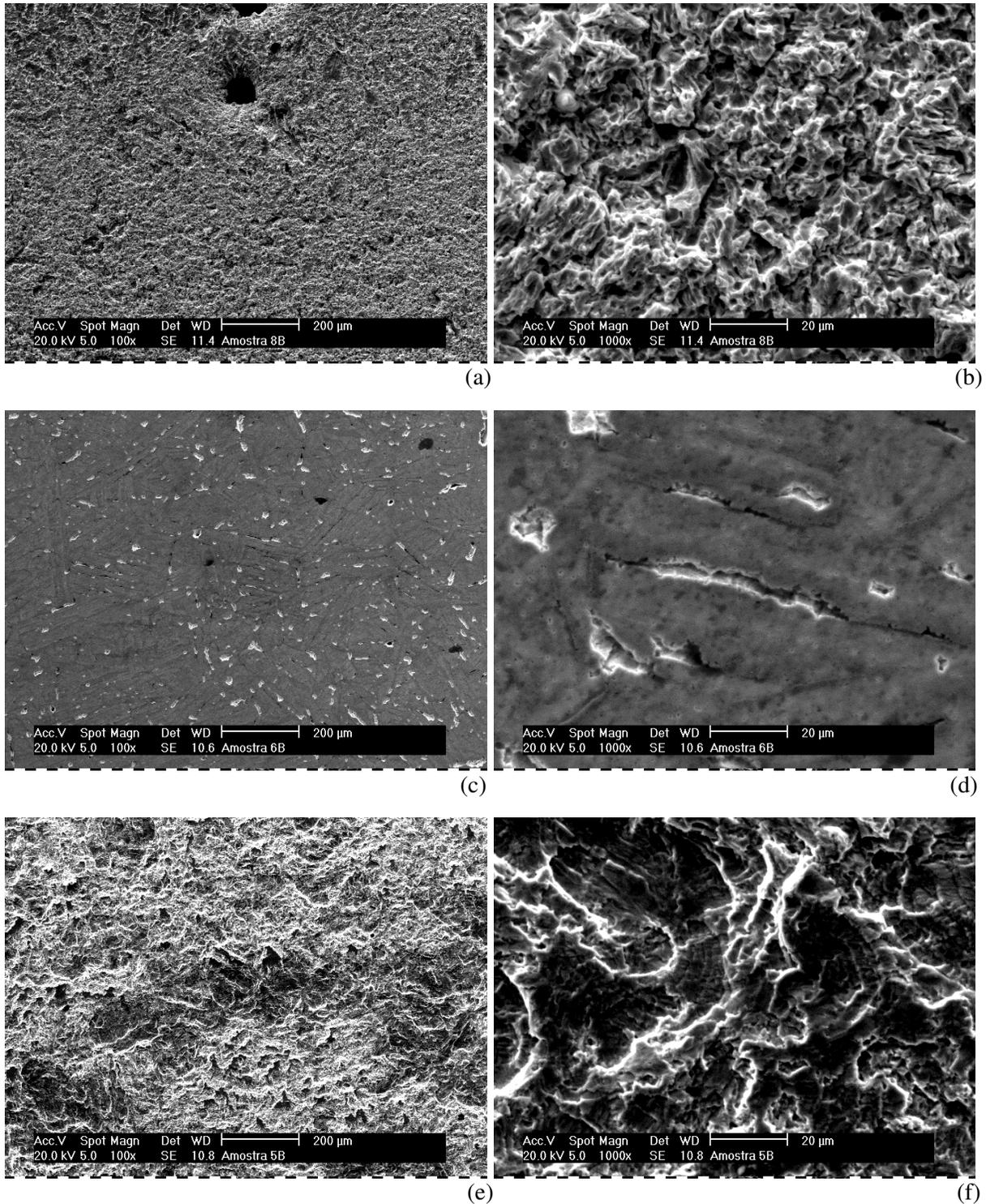


Figura 49: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 3 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.

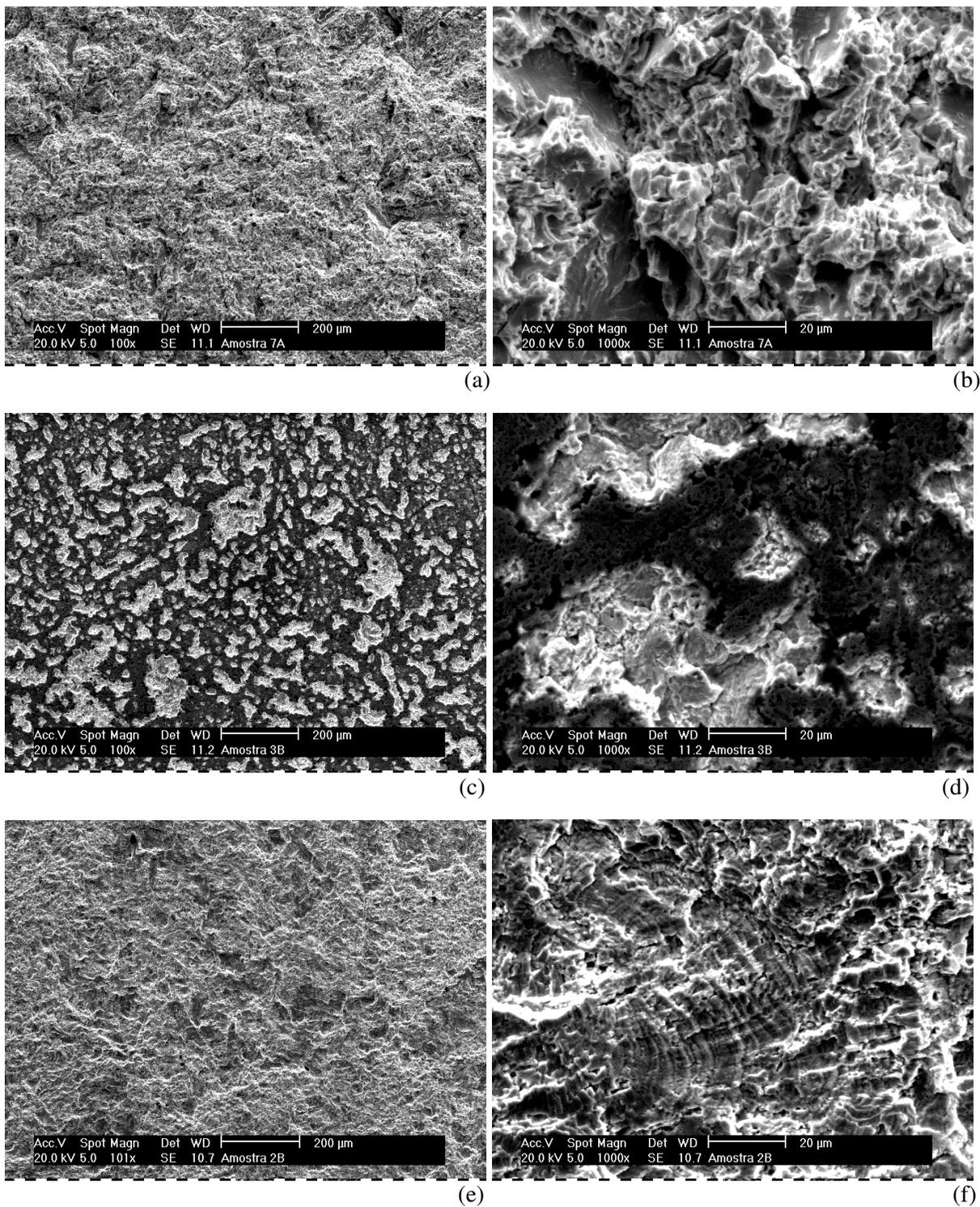


Figura 50: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 7 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.

A Figura 51 apresenta as superfícies cavitadas no tempo de 15 horas de ensaio nas condições como-recebido e nas duas diferentes condições de nitretação; nitretação por 2 horas 5% N₂ + 95% H₂ e nitretação por 2 horas 20% N₂ + 80% H₂ em aumentos de 100x e 1000x. Nas condições nitretadas podem ser observadas similaridade de morfologia das superfícies, devido ao fato da camada composta (Fe₄N-γ e Fe₃N-ε) a condição com 20% N₂ ter sido removida, fato evidenciado pela difração de raios-x, assim a morfologia pode ser da camada de difusão. Na condição com menor teor de nitrogênio, 5% N₂ as fases identificadas na camada composta pela difração dentro e fora da região cavitada foram as mesmas (fases α, FeCr e CrN), evidenciando que a fase precipitada de nitretos de cromo ainda está presente.

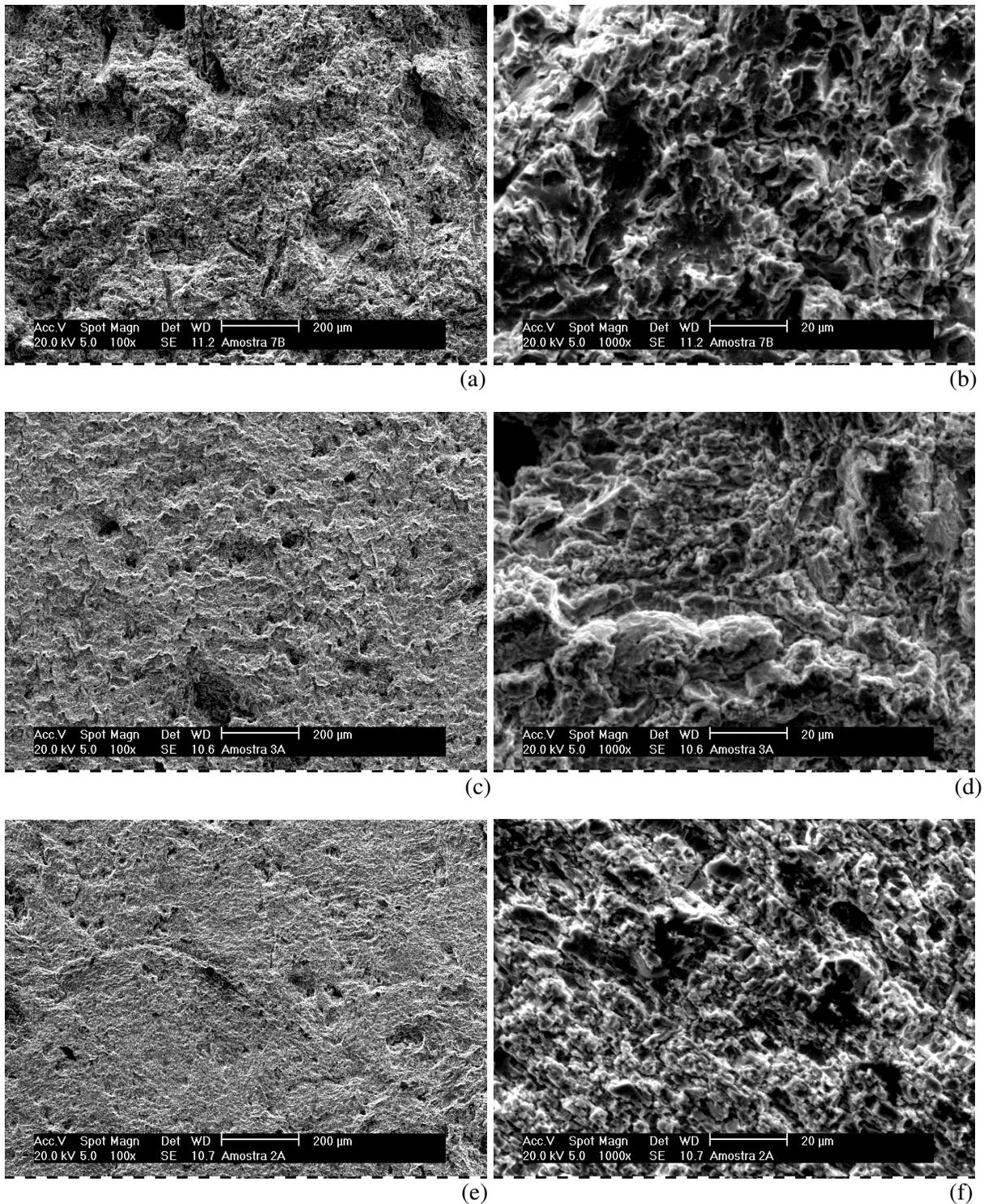


Figura 51: Aspecto da superfície das amostras cavitadas por 15 horas: (a) e (b) Condição sem nitretação, 100x e 1000x, respectivamente. (c) e (d) Condição nitretado 5% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente; (e) e (f) Condição nitretado 20% N₂ por 2 horas, 100x e 1000x, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a nitretação por plasma tende a ser benéfica em termos de aumento da resistência a cavitação do aço inoxidável martensítico usado neste estudo.

Conclui-se que a mistura 5% N₂ + 95% H₂ em tempo de nitretação de 2 horas apresenta os melhores resultados com relação ao aumento de resistência à cavitação pelo fato de apresentar menor taxa de erosão de material. Ainda, nesta condição, a camada composta foi a menos espessa, 12,5 µm, comparativamente às outras condições, fato que beneficia o comportamento da superfície à cavitação.

Com relação às fases devido a nitretação, os nitretos de cromo na camada composta são os primeiros a serem formados, precipitando-se ao longo da camada nitretada. A camada nitretada na condição 5% N₂, 2 horas não apresentou as fases nitretos de ferro, γ'-Fe₄N, ε-Fe₂₋₃N.

Apenas para a mistura gasosa com 20% N₂ + 80% H₂ e tempo de nitretação de 2 horas foi verificada a presença das fases nitretos de ferro, γ'-Fe₄N e ε-Fe₂₋₃N, na camada nitretada, a qual apresentou o pior comportamento à cavitação das condições de nitretação estudadas.

Conclui-se também que tempos prolongados de nitretação não são recomendados, ao menos para o aço aqui estudado, quando se deseja aumentar a resistência à cavitação do mesmo, resultado este obtido quando da nitretação em 6 horas.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho as conclusões podem assim ser resumidas:

- ✓ a camada composta apresentando nitreto de cromo nos aços inoxidáveis tende a ser benéfica com relação à resistência à cavitação quando comparada a camada composta formada de nitretos de ferro (mais comum em aços carbono, baixa liga, etc....);
- ✓ valores de dureza muito elevados na camada composta tendem a ser prejudiciais na resistência à cavitação;
- ✓ espessuras de camada nitretadas maiores que 12,5 μm de camada composta não conduzem um bom comportamento a cavitação, ao menos para as condições aqui estudadas;
- ✓ Menores porcentagens de nitrogênio no processo de nitretação são mais indicados em relação à resistência à cavitação, por resultarem em superfícies que tendem a apresentar menores taxas de erosão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Folkhard, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. Springer-Verlag Wien New York, 1988.
- [2] GRACIOSO, José Francisco Fadel. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p06.
- [3] Crawford, J. D. CA6NM an Update. In; 29th Annual Steel Founder's Society of America Technical and Operating Conference. Nov 1974, p 1-13.
- [4] Gooch, T. G. Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service. *Welding Research Supplement*. July, 1995, p 213-222.
- [5] Bilmes, P.D.; Llorente, C.L.; Pérez I. J.; Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high strength steel welds. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 09, 609-615, 2000.
- [6] GRACIOSO, José Francisco Fadel. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p01.
- [7] BARRA, Sérgio Rodrigues. **Influência dos Procedimentos de Soldagem Sobre a Resistência a Cavitação de Depósitos obtidos com a Utilização de Arames Tubulares de Aços Inoxidáveis Ligados ao Cobalto**. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p01.
- [8] ZHAO, Xiaojun. **Effect of Surface Modification Processes on Cavitation Erosion Resistance**. Curitiba, 2002. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais - PIPE) - Universidade Federal do Paraná, p27
- [9] Godoy, C., Mancosu, R.D., Lima, M.M., Brandão, D., Housden, J., Avelar-Batista, J.C. Influence of plasma nitriding and PAPVD $Cr_{1-x}N_x$ coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel. *Elsevier Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5370 – 5378.

- [10] WANKE, Cesar Henrique. **Influência da Temperatura e da Atmosfera do Plasma na Nitretação Iônica do Aço Rápido M2 Convencional e Sinterizado**, Joinville, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina, p01.
- [11] Chiaverini, V. Aços e Ferros Fundidos, 4ªed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1979.
- [12] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 04-06.
- [13] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 05.
- [14] Lillbacka, R.; Chai G., Ekh, M; Liu P.; Johnson, E.; K. Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding December 2006-Elsevier.
- [15] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 06.
- [16] PEREIRA, Aldo Santos. **Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos, com Metal de Adição Similar sem Tratamento Térmico Posterior**. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p04.
- [17] PEREIRA, Aldo Santos. **Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos, com Metal de Adição Similar sem Tratamento Térmico Posterior**. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p13.
- [18] Folkhard, E. Welding Metallurgy of Stainless Steels. Springer-Verlag Wien New York, 1988.
- [19] GRACIOSO, José Francisco Fadel. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p07.
- [20] Bilmes, P. D.; Solari, M.; Llorente, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. Materials Characterization, 46, 285 – 296, 2001.
- [21] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 73.
- [22] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 68.

- [23] ASTM A743/A743M/95: Standard Specification For Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
- [24] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2^o ed, 1996, pg75.
- [25] ASM Specialty Handbook, Stainless Steel, 2th ed, 1996, pg. 66.
- [26] Crawford, J. D. CA 6NM An update. 29th annual Steel Founders' Society of America Technical and Operating Conference. 1974.
- [27] Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento, Lactec, Relatório Otimização, data de emissão 09/12/03 – documento 49/2003 – Análise de processo e materiais atualmente utilizados.
- [28] PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena. **Propagação de Trincas por Fadiga em Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Martensítico Tipo CA6NM. Curitiba, 2002.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, p.22
- [29] PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena. **Propagação de Trincas por Fadiga em Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Martensítico Tipo CA6NM. Curitiba, 2002.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, p.05
- [30] BRUNATTO, Silvio Francisco. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco.** Florianópolis, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- [31] ASM International Handbook Committee, ASM Handbook, 2th ed, vol. 4, 1997, pg. 420.
- [32] CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos, 4^oed., São Paulo, ABM, 1979 – pág 127.
- [33] ASM International Handbook Committee, ASM Handbook, 2th ed, vol. 4, 1997, pg. 424.
- [34] Pinedo, Monteiro. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. Surface and Coatings Technology 179 (2004) 119–123 – Elsevier, June 2003.

- [35] Pinedo.C., Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros parte II – tratamento superficial. 2o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP.
- [36] IHSAN, B. Thermochemical Data of Pure Substances, VI, 1999 pág 430 e 559.
- [37] K.H. Jack. Nitriding. Heat Treatment '73 – The metals Society, London, 1975- pag 39.
- [38] Frisk., K. A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems. Calphad vol 15-no 1-p.79-106,1991- Div. Of Physical Metallurgy – Royal Inst. Of Technology, S-10044 Stockholm, Sweden.
- [39] ASM International Handbook Committee, ASM Handbook, 2th ed, vol. 4, 1997, pg. 423.
- [40] Ashrafizadeh F, Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon Ck45 steel. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY 174: 1196-1200 SEP-OCT 2003 Elsevier Science B.V.
- [41] Gajendra, S., Alphonsa, J., Barhai, B., Rayjada P.A., Raole P.M., Mukherjee S., Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding. Birla Institute of Technology, Department of Applied Physics, Mesra, Ranchi—835215, India Facilitation Center for Industrial Plasma Technologies, Institute for Plasma Research, B-15-17/P, Sector 25, GIDC Electronic Estate, Gandhinagar—382044, Gujarat, India, 2005.
- [42] Figueroa, C.A., Alvarez, F., Mitchell, D. R. G., Collins, G. A., Short, K. T. Previous heat treatment inducing different plasma nitriding behaviors in martensitic stainless steels. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A 24 (5): 1795-1801 SEP-OCT 2006.
- [43] Alphonsa, I., Chainani, A., Raole, P.M., Ganguli, B., John, P.I. A Study of Martensitic Stainless Steel AISI 420 modified using plasma nitriding. Institute for Plasma Research, Bhat, Gandhinagar, 382 428 Gujarat, India -Elsevier-2001.

- [44] Li, C.X.; Bell, T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. Elsevier Corrosion Science 48 (2006) 2036–2049. October 2005.
- [45] Vicente G.: Corrosão, 4ª edição, Editora LTC, pgs. 140-141.
- [46] Failure Analysis and Prevention, Metals Handbook, 9th ed, vol 11, pg. 163.
- [47] Euler, L.: De Motu Et Reactione Aquae Per Tubos Mobiles Transfluentis.
- [48] Thornycroft, J. L. Barnaby, S. W.: Torpedo Boat Destroyers, Minutes of Proc. of Inst. of Civil Engineers. vol 122, 1895, pgs. 51-103.
- [49] Procopiak, L. A. J.: Resistência a Cavitação de Três Revestimentos Soldados, 1995.
- [50] Chen, Y. M., Mongis, J.: Cavitation Wear in Plain Bearing – Mécanique & Industries 6, pgs 195-201, 2005.
- [51] Matevz, D., Bernd B., Bernd S. and Brane S.: Relationship Between Cavitation Structures and Cavitation Damage, Elsevier B. V., 2004.
- [52] Vicente G.: Corrosão, 4ª edição, Editora LTC, pgs 141-143.
- [53] Knapp, R. T., Hollander, A.: Laboratory Investigation of the Mechanism of Cavitation. Trans. of ASME, vol.70, 1948, pgs. 419-435.
- [54] Rayleigh, Lord: On the Pressure Develop in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity, Philosophical Maganize (VI), vol 34, 1917, pgs. 94-98.
- [55] Föttinger, H.: Atudies of Cavitation and Erosion in Turbines, Turbopumps and Propellers, Hydraulisch Probleme, Göttingen, VDI-Verlag, Berlin.
- [56] Hammitt, F. G.: Liquid Jet and Droplet Impact, University of Michigan, March 1977.
- [57] Xiaojun, Zhao. Effect of Surface Modification Processes on Cavitation Erosion Resistance. Curitiba, 2002. Tese (Doutorado em Ciência dos MATERIAS – PIPE) – Universidade federal do Paraná, p18.
- [58] Okada, Iwai, Cavitation Erosion, Jsme International Journal, series I, vol 33, No 2, 1990, p128.135.
- [59] Pohl, M.: Grundlagen zur Kavitationerosion.DGM-Materialforum Cavitationerosion. Out 1993. Bochum-Alemanha.

- [60] INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO RELATÓRIO N.º 1894/2006. Curitiba, 2006.
- [61] ASTM G32/85: Vibratory Cavitation Erosion Test. Annual Book of ASTM Standards, Sec. 3, vol. 03.02, pgs 187-194.
- [62] Boccanera, L., Barra, S., Buschinelli, A., Schwetzke, R., Kreye, H.: Cavitation Erosion Resistance of Co-Alloyed Stainless Steel Weld Claddings as Compared to Thermal Sprayed Coatings
- [63] Rao, B., Rao N., Rao P.: The Role of Incubation Period in Cavitation Erosion, Water Power & Dam Construction, March 1977, pgs. 22-27.
- [64] Dieter, G., E.: Metalúrgica Mecânica, 2ª edição, Editora Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1981, pg. 170.
- [65] BARRA, Sérgio Rodrigues. Influência dos Procedimentos de Soldagem Sobre a Resistência a Cavitação de Depósitos obtidos com a Utilização de Arames Tubulares de Aços Inoxidáveis Ligados ao Cobalto. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p20.
- [66] BARRA, Sérgio Rodrigues. Influência dos Procedimentos de Soldagem Sobre a Resistência a Cavitação de Depósitos obtidos com a Utilização de Arames Tubulares de Aços Inoxidáveis Ligados ao Cobalto. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p08.
- [67] Wang, Z., Zhu, j., Cavitation erosion of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys, Wear 256, 2004, 66-72 e Wang, Z., Zhu, J., Correlation of martensitic transformation and surface mechanical behavior with cavitation erosion resistance for some iron based alloys, wear, 256, 2004, 1208-1213.
- [68] Liu, W., Zheng, Y.G., Liu, C.S., Yao, Z.M., Cavitation erosion characteristics of a NiTi alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 35A, Janeiro de 2004, 356-362.

- [69] Feller H. G., Kharrazi Y. Cavitation erosion of metals and alloys, Institut für Metallforschung- Metallphysik, Technische Universität Berlin, Joachimstaler Strosse 31-32, D- 1000, Berlin 15, F.R.G. June 2003.
- [70] Richman, R. H. e McNaughton W. P. (Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals Daedalus Associates Inc., Mountain View, CA 94043, U.S.A. February 2003.
- [71] Duraiselvam, M., Galun, R., Wesling V., Barry L. Mordike, Reiter R., Oligmüller, J. Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement. Germany, March 2006.
- [72] K. H. Lo^a, F. T. Cheng, C. T. Kwok, H. C. Man. Effects of laser treatments on cavitation erosion and corrosion of AISI 440C martensitic stainless steel. Hong Kong, China, June 2003.
- [73] Ahmed S.M., Hokkirigawa K, Oba R, Kikuchi K. SEM observation of the vibratory cavitation fracture mode during the incubation period and the small roughness effect. Jsme international journal series ii-fluids engineering heat transfer power combustion thermophysical properties 34 (3): 298-303 Aug 1991.
- [74] PEREIRA, Aldo Santos. **Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos, com Metal de Adição Similar sem Tratamento Térmico Posterior**. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p03,104-105.
- [75] Metals Handbook, 8º edição – Vol 07 – Atlas of Microstructures of Industrial Alloys - pag 152.